

123  
G. NATTA e M. BACCAREDDA

# La polimerizzazione e l'alchilazione dell'isobutilene nella preparazione di carburanti isottanici

---

Estratto dalla Rivista "LA CHIMICA E L'INDUSTRIA,"

.....  
ANNO XXI - LUGLIO 1939-XVII - pag. 393  
.....

MILANO  
VIA S. PAOLO 10

## G. NATTA e M. BACCAREDDA: La polimerizzazione e l'alchilazione dell'isobutilene nella preparazione di carburanti isottanici

*I processi di polimerizzazione delle olefine per la produzione di benzina ad elevato numero di ottano acquistano sempre maggiore importanza per la fabbricazione di carburanti speciali per i motori supercompressi ed in particolare per l'aviazione. Risulta perciò oggi particolarmente interessante una rassegna critica dei numerosi procedimenti chimici sinora proposti per la polimerizzazione delle olefine ed il loro confronto con quello studiato dagli autori per la produzione dell'isottano per dimerizzazione dell'isobutilene.*

*Il processo utilizza contemporaneamente l'azione di due catalizzatori, uno solido (allumina) e l'altro gassoso (acido cloridrico), e si svolge in fase gassosa, a temperature comprese fra 100° e 220° e a pressione ordinaria.*

*Si determina l'influenza dei diversi fattori (temperatura, tempo di contatto, concentrazione del catalizzatore gassoso) sulle rese di trasformazione totali e sulla composizione del prodotto ottenuto. Con percentuali volumetriche di acido cloridrico nel gas di alimentazione inferiori al 1% e con tempi di contatto assai brevi (alcuni secondi) e per temperature di 150°-200°, le rese di trasformazione totali ad ogni passaggio nel caso della dimerizzazione variano dal 20 al 56%, mentre il polimero contiene dal 50 all'86% di diisobutilene (2-4-4-trimetilpentene) e per il resto quasi esclusivamente triisobutilene. Quest'ultimo è facilmente e totalmente ritrasformabile, per passaggio su bentonite ad opportuna temperatura, in diisobutilene e isobutilene.*

*Il catalizzatore solido, la cui attività decresce col funzionamento, può essere facilmente rigenerato per semplice calcinazione all'aria a 400°-450°. Tale operazione può ripetersi numerose volte senza che si noti una diminuzione di attività nel catalizzatore rigenerato.*

*Nelle condizioni sperimentate il metodo è perfettamente selettivo nei riguardi delle altre olefine gassose e può essere quindi vantaggiosamente applicato alla polimerizzazione di miscele gassose contenenti altri idrocarburi.*

I recenti studi intesi a stabilire le relazioni che intercedono tra struttura chimica e potere antidetonante, hanno permesso di impostare il problema della produzione industriale di carburanti isottanici sulla polimerizzazione o alchilazione di olefine, in particolare dell'isobutilene.

A seconda delle materie prime a disposizione e a seconda delle esigenze si può tendere o alla produzione di miscele contenenti percentuali variabili di isottano o di

altri idrocarburi di polimerizzazione aventi conseguentemente numero di ottano elevato, oppure a quella di isottano puro (2-4-4 trimetilpentano). Nel primo caso possono venire impiegate per la polimerizzazione le frazioni  $C_2$ ,  $C_3$  e  $C_4$  provenienti dai gas naturali, di scissione e di raffineria, attraverso processi non selettivi; nel secondo caso è necessario ricorrere a processi selettivi nei riguardi delle frazioni iso- $C_4$ , o all'isolamento o alla preparazione di tali frazioni allo stato puro.

Nei paesi dove si lavorano prodotti petroliferi, la possibilità di destinare in massa a tale importante utilizzazione, senza alcun accurato frazionamento, gli ingenti volumi di gas naturali, di scissione e di raffineria ha fatto propendere prevalentemente verso la prima soluzione.

Per quanto riguarda l'America ad esempio, EGLOFF<sup>(1)</sup> ha valutato a ben 5 bilioni di galloni (circa 15 milioni di t), la quantità di benzina di polimerizzazione ottenibile annualmente dai gas naturali, a 3 bilioni di galloni (9 milioni di t) quella ottenibile dai gas di cracking ed a 1 bilione di galloni quella dai gas di raffineria; ossia si potrebbero complessivamente ricavare circa 27 milioni di tonnellate di benzina per polimerizzazione, pari a circa la metà del consumo totale americano di benzina del 1934.

Quest'ipotesi di EGLOFF si riferisce naturalmente alla completa polimerizzazione degli idrocarburi contenuti nei gas naturali e di piroschissione e rappresenta un caso limite, per ovvie ragioni non effettuabile che in piccola parte. Infatti tutti i processi finora applicati forniscono rese basse, a meno che non vengano applicati a certe particolari frazioni. EGLOFF stesso<sup>(2)</sup> valuta a 9 milioni di galloni la quantità praticamente ottenibile di benzina di polimerizzazione, di cui oltre un milione di benzina isottanica.

D'altronde solo dalla polimerizzazione dell'isobutilene o delle frazioni  $C_4$  ricche di isobutilene o di isobutano si ottengono dei prodotti ricchi di isottano e aventi perciò le più elevate proprietà antidetonanti.

L'isobutilene non rappresenta che una frazione piccolissima (2-3%) del gas di piroschissione, mentre i gas naturali sono per lo più privi o contengono quantità

<sup>(1)</sup> G. EGLOFF, *Nat. Petroleum New* 27, 25 (1935) (*Chem. Zentr.* 1936 - I - 4845).

<sup>(2)</sup> G. EGLOFF, *Ind. Eng. Chem.* 23, 1461 (1936).

insignificanti di isobutano trasformabile in isobutilene. Per tali ragioni il quantitativo di isottano praticamente ottenibile coi metodi attualmente noti si riduce a valori relativamente piccoli se riferiti alla mole dei prodotti petroliferi.

Potranno presentare perciò in avvenire un certo interesse quei procedimenti che permettono di ottenere per via sintetica l'isobutilene e la sua dimerizzazione a isotene, facilmente idrogenabile poi a isottano. Ciò sarà tanto più vero se dovranno maggiormente estendersi gli impieghi di benzine centottaniche che incontrano già sin d'ora notevoli applicazioni soprattutto in aviazione. Tali procedimenti potranno avere maggior interesse per i paesi a limitata produzione petrolifera, come l'Italia.

Per l'Italia il criterio che deve dominare nella industria della lavorazione dei prodotti petroliferi, data la loro modesta disponibilità, è quello della migliore ed integrale utilizzazione. Riteniamo perciò che l'utilizzazione dei gas di piroschissione e di raffineria disponibili debba essere preceduta da una separazione dei vari componenti, ciascuno dei quali andrà destinato all'uso più conveniente.

Per la fabbricazione dei carburanti isotanici debbono per prime essere utilizzate le frazioni iso-C<sub>4</sub>, isobutilene ed isobutano, dei gas di piroschissione o di raffineria. Data inoltre la vicinanza dei punti di ebollizione dell'isobutilene e dell'isobutano con quelli dei corrispondenti idrocarburi a catena normale, in caso dell'utilizzazione di loro miscele, la fase di polimerizzazione della frazione iso dovrà precedere la fase di utilizzazione della frazione a catena normale; di qui la preferenza ai processi di polimerizzazione selettiva nei riguardi della frazione iso. Le frazioni normali C<sub>4</sub> se isolate presentano grande interesse per la loro possibile trasformazione in butadiene e questo, assieme all'etilene, per lo impiego nell'industria della gomma sintetica. E' noto che le frazioni C<sub>3</sub> interessano per la fabbricazione dell'etere isopropilico per l'impiego come carburante (n. di ottano 101) e possono avere importanti applicazioni per l'industria degli esplosivi. Le frazioni C<sub>2</sub> e C<sub>5</sub> possono presentare diverse interessanti applicazioni chimiche ed inoltre le frazioni C<sub>3</sub> e C<sub>4</sub> normali sature possono presentare sempre interesse come combustibile gassoso facilmente liquefacibile (liquid gas) oppure possono essere deidrogenate ad olefine e come tali usate per la fabbricazione di benzine di polimerizzazione.

Prima di esporre le nostre ricerche, che già furono oggetto di una comunicazione al X Congresso internazionale di Chimica di Roma, esponiamo una breve rassegna degli studi effettuati e dei processi proposti per l'utilizzazione dell'isobutilene o dei gas di piroschissione che lo contengono.

## I. - TERMODINAMICA E CINETICA DEI PROCESSI DI POLIMERIZZAZIONE E ALCHILAZIONE DELL'ISOBUTILENE.

Le reazioni attraverso le quali da idrocarburi leggeri si può arrivare a benzine isotaniche sono le seguenti:

- polimerizzazione di idrocarburi olefinici a miscele di olefine più elevate contenenti isotene e loro successiva idrogenazione a paraffine;
- alchilazione di paraffine con olefine a prodotti contenenti isottano;

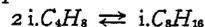
c) polimerizzazione delle basse olefine, in presenza di idrogeno, a paraffine più elevate, contenenti isottano. Questo metodo può essere ricondotto al precedente qualora l'idrogenazione parziale dell'olefina avvenga prima della polimerizzazione.

Anche i processi che partono direttamente da miscele costituite essenzialmente da idrocarburi saturi possono farsi rientrare in una delle tre categorie precedenti, essendo la fase utile di polimerizzazione sempre preceduta da una fase di deidrogenazione, almeno parziale, degli idrocarburi saturi.

Riguardo alla polimerizzazione IPATIEFF<sup>(3)</sup> distingue la polimerizzazione semplice, che porta solo a polimeri olefinici, da quella « coniugata » che porta anche alla formazione di paraffine e di composti ciclici. Il prevalere di un tipo sull'altro dipende dalle condizioni di lavoro (temperatura, pressione, tipo di catalizzatore, ecc.).

I procedimenti di polimerizzazione sono stati studiati termodinamicamente dal punto di vista generale e anche per il caso particolare dell'isobutilene.

DEBRONRAWOW e FROST<sup>(4)</sup> determinarono i valori della costante di equilibrio della reazione:



in presenza di catalizzatore costituito da floridina, per l'intervallo di temperatura 168°-323°, stabilendo la formula empirica:

$$\lg Kp = -\frac{2959}{T} + 6.049 \pm 0.067$$

dove

$$Kp = \frac{P^2 C_4H_8}{P C_8H_{16}}$$

e determinarono anche il calore di reazione in 26.500 Cal/mol.

PARKS e TODD<sup>(5)</sup> hanno discusso le condizioni termodinamiche per la produzione di isottano sia per dimerizzazione dell'isobutilene e successiva idrogenazione del 2-4-4 trimetilpentene formatosi, come per reazione fra isobutano e isobutilene, in base ai nuovi dati sui calori di formazione e variazione di energia libera, determinati in precedenti lavori dello stesso PARKS e collaboratori.

Per la dimerizzazione dell'isobutilene risulterebbe secondo gli stessi A.:

$$\lg Kp = -\frac{3920}{T} + 9.24$$

espressione che fornisce per Kp dei valori notevolmente superiori ai corrispondenti di DEBRONRAWOW e FROST.

Anche in base a questi ultimi valori dell'equilibrio appare possibile ottenere delle rese interessanti sino a temperature di poco superiori ai 200°, purché la pressione parziale dell'isobutilene non sia molto inferiore ad una atmosfera. Le nostre esperienze (vedi par. III) ci fornirono valori che accordano meglio con la seconda formula.

Valori ancora più favorevoli presenta la costante di equilibrio della reazione per la produzione diretta di isottano:



<sup>(3)</sup> V. N. IPATIEFF, *Trans. Electrochem. Soc.* 71, 27 (1937) (*Chem. Zentr.* 1937 - II - 762).

<sup>(4)</sup> R. K. DEBRONRAWOW e A. W. FROST, *Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem.* 6, 1796 (*Chem. Zentr.* 1937 - I - 4031).

<sup>(5)</sup> G. S. PARKS e S. S. TODD, *Ind. Eng. Chem.* 28, 418 (1937).

la cui variazione è esprimibile analiticamente, secondo PARKS e TODD, dalla equazione:

$$\lg Kp = -\frac{4000}{T} + 8,6$$

Gli stessi autori hanno anche studiato la idrogenazione dell'isotene ad isotano, stabilendo la relazione:

$$\lg Kp = -\frac{6250}{T} + 5,85$$

essendo:

$$Kp = \frac{P_{C_8H_{18}} \cdot P_{H_2}}{P_{C_8H_{16}}}$$

La cinetica dei processi di polimerizzazione delle olefine è stata studiata da KRAUSE, NEMZOW e SSOSSKINA<sup>(6)</sup>, che dimostrarono essere una reazione di 2° ordine ed omogenea per elevate concentrazioni iniziali. Per le olefine normali la velocità di polimerizzazione diminuisce col crescere del peso molecolare, mentre la energia di attivazione non varia; la presenza di catene ramificate sul doppio legame aumenta la velocità. Per l'isobutilene la costante di velocità di reazione risulta:

$$\lg k = 12,27 - \frac{9570}{T}$$

Il basso valore di  $k$  nelle condizioni sperimentali di detti AA. dimostra la necessità dell'impiego di catalizzatori.

Il meccanismo cinetico della polimerizzazione dipende anche dal catalizzatore usato e verrà perciò discusso nell'esame dei diversi procedimenti. Ad es. per catalizzatori contenenti acido fosforico (vedi par. II) sono state osservate maggiori velocità di polimerizzazione per le olefine più pesanti.

## II. - RASSEGNA DEI PROCESSI CATALITICI.

Nella letteratura di questi ultimissimi anni si trova un numero considerevole di lavori e di brevetti sulla produzione di carburanti isotanici.

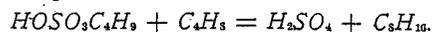
Essi vengono qui classificati, a seconda del catalizzatore impiegato: I) acido solforico ed altri acidi derivati da questo; II) acidi del fosforo e dell'arsenico, loro anidridi e sali; III) alogenuri metallici e metalloidici; IV) metalli liberi; V) ossidi non riducibili o loro composti a proprietà adsorbenti; VI) catalizzatori gassosi ( $SO_2$ , alogenuri alchilici, ecc.). Vi sono inoltre dei processi che si svolgono in assenza di catalizzatori. Tra tutti sono in pratica maggiormente impiegati i metodi indicati in I) e II).

Nelle tabelle allegate sono riassunti in ordine cronologico i diversi lavori e brevetti sull'argomento<sup>(7)</sup>.

### Catalizzatori a base di acido solforico (Cfr. Tab. 1).

Il primo lavoro sulla polimerizzazione dell'isobutilene con acido solforico è quello di BUTLEROW<sup>(1)</sup> che ottenne il diisobutilene con rese quasi quantitative operando con acido solforico al 50% e a temperatura ordinaria.

Il meccanismo di reazione consiste nella formazione di eteri solforici come prodotti intermedi:



Con acido solforico più concentrato e a temperature più alte avviene la polimerizzazione coniugata con formazione di paraffine e composti ciclici saturi e non saturi:

<sup>(6)</sup> M. W. KRAUSE, M. S. NEMZOW e J. A. SSOSSKINA, *Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem.* 5, 356, 382 (*Chem. Zentr.* 1936 - I - 2728, 2729).

<sup>(7)</sup> I richiami in numeri arabi corsivi si riferiscono alle relative tabelle.

Secondo NAMETKIN, ABAKUMOWSKAJA e RUDENKO<sup>(8)</sup> la idrogenazione a paraffine sarebbe legata anche a formazione di derivati delle diolefine. Secondo IPATIEFF<sup>(9)</sup> si originerebbero dapprima paraffine cicliche che si deidrogenerebbero quindi a cicloolefine con contemporanea idrogenazione delle olefine a paraffine.

In base agli studi di WHITMORE e collaboratori e di MC CUBBIN e ADKINS<sup>(10)</sup>, per polimerizzazione dell'isobutilene in tali condizioni si ha una miscela di quattro parti di 2-4-4- $\alpha$ -trimetilpentene (p. eb. 101°,2) e una parte di 2-4-4- $\beta$ -trimetilpentene (p. eb. 104°,5). La polimerizzazione con acido solforico è lenta a temperatura ordinaria e richiede ben 48 ore per compiersi.

Dall'esame dei numerosi lavori successivi, che si svolgono per la maggior parte a temperature superiori all'ordinaria, si deduce:

Un'alta concentrazione dell'acido solforico o un suo eccesso aumentano la velocità di reazione, ma provocano la formazione di polimeri superiori al dimero e favoriscono la polimerizzazione coniugata<sup>(11)</sup>.

Per concentrazioni inferiori al 65-70% e per temperature non troppo elevate (minori di 100°), si può avere assorbimento selettivo dell'isobutilene rispetto alle altre olefine (8, 16, 19).

Con acidi molto concentrati anche a temperature molto basse (-10°) si può ottenere l'alchilazione dell'isobutilene per reazione con l'isobutano (21, 22).

Il rapporto tra acido ed olefina non può scendere sotto il rapporto 1/1 (19).

Con assorbimento a bassa temperatura e successiva polimerizzazione per riscaldamento il processo risulta selettivo. Per assorbimento diretto a caldo il procedimento viene semplificato ma è meno selettivo (4, 5, 6, 9, 10, 16, 19).

Il procedimento a caldo fornisce un prodotto a 85-90 di ottani, mentre quello a freddo, pur permettendo di ottenere una frazione più ricca in diisobutilene, fornisce un prodotto greggio maggiormente impuro per polimeri più elevati (19).

La polimerizzazione a pressione elevata (2, 14, 15, 18, 21) viene frequentemente proposta e sembra soprattutto consigliabile per gas poveri di olefine.

Operando a 100° con acido solforico al 50-60% si ottiene una miscela costituita da circa l'80% di dimero e 20% di trimero dell'isobutilene (2, 6, 10, 13); secondo un brevetto della MAATSCHAPPIJ (15) si può anzi arrivare sino all'83% di dimero e al 90% secondo Mac ALLISTER (19). Le rese non sembrano in generale molto alte; secondo lo stesso brevetto, operando a temperature tra 150° e 250° e a pressione elevata, si ottiene una resa di trasformazione del 23% sull'isobutilene introdotto, tuttavia altri autori nella polimerizzazione non selettiva dichiararono di raggiungere (19, 22) rese assai più elevate (sino al 75-80%) in prodotto polimerizzato.

Un problema di non facile soluzione sembra quello della completa riutilizzazione o rigenerazione dell'acido solforico<sup>(12)</sup>.

In conclusione, il metodo con acido solforico presenta caratteristiche abbastanza favorevoli per quanto riguarda la selettività; ma presenta inconvenienti dovuti alla difficoltà di rigenerazione dell'acido, alla formazione di prodotti secondari inutilizzabili, alla massa di acido in ciclo, al notevole volume degli impianti di assorbimento, ed al pericolo di corrosioni nel caso di impiego di acidi diluiti caldi.

<sup>(8)</sup> S. S. NAMETKIN, L. N. ABAKUMOWSKAJA e M. G. RUDENKO, *Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem.* 7, 759 (*Chem. Zentr.* 1937 - II - 31).

<sup>(9)</sup> *loc. cit.*

<sup>(10)</sup> R. J. MC. CUBBIN e H. ADKINS, *J. Am. Chem. Soc.* 52, 2547 (1930);

F. C. WHITMORE e S. N. WRENN, *J. Am. Chem. Soc.* 53, 3136 (1931);

F. C. WHITMORE e J. M. CHURCH, *J. Am. Chem. Soc.* 54, 3710 (1932).

<sup>(11)</sup> V. N. IPATIEFF e H. PINES, *J. Org. Chemistry* 1, 464 (1936) (*Chem. Zentr.* 1937 - I - 4769);

V. N. IPATIEFF, B. B. CORSON e H. PINES, *J. Am. Chem. Soc.* 58, 919 (1936).

<sup>(12)</sup> Un brevetto della UNIVERSAL OIL PRODUCTS (7) prescrive per

TABELLA I

Processi catalitici a base di acido solforico.

N°	Autore e Bibliografia	Materie prime	Prodotti	Catalizzatore	Temperatura	Pressione	Osservazioni
1	A. BUTLEROW - <i>Ann.</i> 189, 48 (1877)	isobutillene	diisobutillene	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 50 %	ordinaria	ordinaria	2 volumi di H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> al 50 % per un volume di isobutillene per 2 giorni. Durata della reazione: 1/2 ora.
2	I. G. FARBENINDUSTRIE - <i>Brev. Engl.</i> 322.102 - 1/12/1928, 19/12/1929	miscela isobutillene e omologhi	80 % diisobutillene e 20 % polimeri superiori	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 50-60 %	100°	varia	
3	S. W. LEBBEW e G. G. KOBIANSKI - <i>Be-richte</i> 63, 103 (1930)	isobutillene	1 % dimero, 90 % trimeri e resto polimeri superiori	acido solforico	ordinaria	ordinaria	
4	N. V. DE BATAAFSCHE PETR. MAATSCHAPPIJ - <i>Brev. Engl.</i> 360.331 - 27/3/1931, 26/11/1931	isobutillene	miscela polimeri con prevalenza di dimero e trimero	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 65 %	18° poi 100°	ordinaria	2,9 molecole di isobutillene per 1 di H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 2 ore a 18° e poi 2 ore a 100°.
5	N. V. DE BATAAFSCHE PETR. MAATSCHAPPIJ - <i>Brev. Franc.</i> 737.743 - 27/5/1932, 15/12/1932	miscela isobutillene con altri idrocarburi	polimeri dell'isobutillene	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 60-70 %, oppure HCl, o acido benzenosolfonico	32° poi 80°	ordinaria	
6	I. G. FARBENINDUSTRIE (M. MUELLER CUN-RADI e F. EGGERT) - <i>Brev. Amer.</i> 1.889.952 14/6/1929, 6/12/1932	isobutillene	80 % diisobutillene 20 % trisobutillene	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 60-70 %	prima ordinaria, poi 100°	ordinaria	
7	UNIVERSAL OIL PRODUCTS Co. (V. IFA-TIEFF) - <i>Brev. Amer.</i> 2.001.908 26/10/1932, 21/5/1935	gas di pirocissione	benzine	tanghi di acido solforico provenienti dalla raffinazione delle benzine	38°	ordinaria	La resa in benzina è aumentata del 15 % rispetto al caso dell'uso di acido solforico puro.
8	I. G. FARBENINDUSTRIE - <i>Brev. Franc.</i> 790.873 4/8/1935, 28/11/1935	olefine ottenute per disidratazione di alcool superiori	per diisobutillene e trisobutillene	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 50-70 %	100°	ordinaria	Assorbimento selettivo.
9	STANDARD OIL DEV. Co. e I. G. FARBENINDUSTRIE - <i>Brev. Franc.</i> 803.288 11/3/1936, 26/9/1936; <i>Brev. Engl.</i> 457.158 28/2/1936, 17/12/1936	miscela al 10 + 30 % di isobutillene e n. butilene	diisobutillene, trisobutillene e polimeri superiori	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 60-70 %	prima ordinaria, poi 90°-120°	ordinaria	Assorbimento selettivo - Riscaldamento da 1' a 5'.
10	ANGLO IRANIAN OIL Co. - <i>Brev. Franc.</i> 802.318 25/1/1936, 2/9/1936	isobutillene e butano	80 % diisobutillene e 20 % trisobutillene	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 50-60 %	prima 0-40° poi 60°-110°	ordinaria	Durata: 15'-45' - Selettività rispetto al butano.
11	STANDARD OIL DEV. Co. - <i>Brev. Franc.</i> 788.929 7/12/1935, 29/5/1936	isobutillene e butano	polimeri liquidi	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> conc. o fumante, SO <sub>3</sub> , acidi clorosolfonici scolti in SO <sub>2</sub> , alogenuri o ossialogenuri di S, CS <sub>2</sub>	- 20°	ordinaria	Durata: 48 ore.
12	S. F. BRICH, F. B. PIN e T. LAIT - <i>J. Soc. chem. Ind., Chem. e Ind.</i> 55, <i>Trans.</i> 335 dario (1936)	alcool butilico secondario	diisobutillene e trisobutillene	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 70 %	80°	ordinaria	
13	N. V. DE BATAAFSCHE PETR. MAATSCHAPPIJ - <i>Brev. Franc.</i> 810.155 25/8/1936, 17/3/1937	alcool butilico secondario con alcool butilico terziario (1:3)	81 % di diisobutillene	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> p. 44,3; H <sub>2</sub> O p. 15,1 per p. 40,6 di miscela di alcool	90°	ordinaria	Durata: 20'.

N°	Autore e Bibliografia	Materie prime	Prodotti	Catalizzatore	Temperatura	Pressione	Osservazioni
14	STANDARD OIL DEV. Co. - <i>Brev. Franc.</i> 814.360 30/11/1936, 21/6/1937	gas di raffineria desolforati ed essiccati	polimeri liquidi	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 60-75 %	66-149°	> 14 atm	
15	N. V. DE BATAAFSCHE PETR. MAATSCHAPPI - <i>Brev. Franc.</i> 815.379 23/12/1936, 10/7/1937.	olefine terziarie	83 % disobuttilene e 17 % trisobuttilene	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 50 %	150-250°	elevata	Resa: 23 % sull'isobuttilene introdotto.
16	PHILIPS PETR. Co - <i>Brev. Franc.</i> 808.581 29/8/1936, 10/2/1937	isolefine del gas di pirosclissione	polimeri delle isoolefine	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 55-70 %	varia	ordinaria	Polymerizzazione selettiva - Gli idrocarburi che restano si trattano con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 70-90 %, si diluisce con H <sub>2</sub> O a 50-65 % e si separano per distillazione gli altri polimeri.
17	ATLANTIC REFINING Co. (F. M. CLOTHIER JR. e H. W. FIELD) - <i>Brev. Can.</i> 367.473 29/5/1934, 19/1/1937	frazioni butilene del gas di pirosclissione	idrocarburi liquidi	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 60-90 %	30°-65°	ordinaria	
18	GULF RESEARCH e DEV. Co. (D. R. STEVENS e W. A. GRUSE) - <i>Brev. Amer.</i> 2.090.905 17/11/1936, 24/8/1937	gas di raffineria, frazioni C <sub>3</sub> e C <sub>4</sub>	polimeri liquidi a basso p. eb.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 80-90 % con 25-30 % di glicol o glicerina	73-130°	fino a 35 atm	
19	S. H. MC. ALISTER - <i>Oil Gas J.</i> 36, 193 (1937); <i>Refiner Gas Manufacturer</i> 16, 493 (1937); <i>Nat. Petrol. Refiner Technol.</i> 307 (1937)	butilene iso- e normale	disobuttilene, trisobuttilene e polimeri del butilene n.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 60-70 %	prima 20-40°, poi 100°	ordinaria	A 20°-40° assorbimento selettivo per l'isobuttilene (fino al 90 % dell'isobuttilene). Con acidi diluiti il contenuto in disobuttilene nel prodotto supera il 75 %. Resa massima: 67 % dell'isobuttilene introdotto.
20	S. S. NAMETKIN e L. N. ABAKUMOWSKAIA - <i>Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem.</i> 6, 1166 (1937)	idrocarburi etilenici, isobuttilene	polimeri idrogenati	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 63-72 %	75°-100°	ordinaria	Rapporto acido/olefina 1:1 ÷ 1:2; la polymerizzazione non è più selettiva. Contenuito in disobuttilene nel prodotto 85-90 %. Il ferro non è sensibilmente corrosivo dagli acidi in tali condizioni.
21	ANGLO IRANIAN OIL Co. LTD. (A. E. DUNSTAN e S. F. BIRCH) - <i>Brev. Engl.</i> 479.497 27/2 e 1/12/1936; 19/5 e 29/7/1937, 3/3/1938	miscele isobutano con olefine da C <sub>3</sub> in su	benzine per aviazione	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 97 %	-12° ÷ +30°	varia	La quantità di prodotti saturi cresce con la durata della reazione, mentre la resa non varia. L'idrogenabilità cresce col diminuire del p. m. degli idrocarburi iniziali e prodotti.
22	N. V. DE BATAAFSCHE PETR. MAATSCHAPPI - <i>Brev. Engl.</i> 479.827 1/7/1937, 10/3/1938; <i>Brev. Franc.</i> 824.329 15/7/1937, 7/2/1938	isobutano e olefine C <sub>3</sub> e C <sub>4</sub>	idrocarburi saturi liquidi	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 90-100 %	-10° ÷ +30°	ordinaria	A bassa temperatura si introduce con velocità bassa l'isobuttilene nella miscela di p. eguali isobutano e ac. solforico e si agita per 30'. Il prodotto bolle per il 48 % fra 50° e 150°.

TABELLA 2

Processi catalitici a base di acido fosforico.

N°	Autore e Bibliografia	Materie prime	Prodotti	Catalizzatore	Temperatura	Pressione	Osservazioni
1	I. G. FARBENINDUSTRIE - <i>Brev. Engl.</i> 327.382 28/11/1928, 1/5/1930.	olefine con altri idrocarburi. (gas di pirolisi)	prodotti di condensazione	meta e pirofosfati, arseniati, borati, cromati e stannati metallici	300-400°	> 50 atm	Il condensato contiene 5 % di catrame, il gas 45 % di metano. Non si separa carbonio.
2	I. G. FARBENINDUSTRIE - <i>Brev. Engl.</i> 340.513 20/9/1929, 29/1/1930.	etilene, propilene, butilene	polimeri o prodotti di condensazione	acido fosforico o suoi sali (Mn, V, Zn, Na) o suoi eteri (etilfosfato), eventualmente su gesso di silice o su carbone attivo	< 400°	elevata	Resa: da 200 g di etilene a 250-260° e 200 atmosfere 120 g di prodotto liquido, con 50 p. di carbone attivo e 15 p. di miscela H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> - P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> in p. eguali, in mezz'ora.
3	N. V. DE BATAAFSCHE PETR. MAATSCHAPPIJ - <i>Brevetto Francese</i> 737.743 27/5/1932, 15/12/1932.	olefine separate da miscele di idrocarburi	polimeri	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	—	—	—
4	UNIVERSAL OIL PRODUCTS Co. (V. IPATIEFF) - <i>Brev. Franc.</i> 773.654 23/5/1934, 23/11/1934; <i>Brev. Amer.</i> 1.960.681 18/11/1932, 29/5/1934; <i>Brev. Amer.</i> 1.993.512 e 1.993.513 3/7/1933, 5/9/1935; <i>Brev. Ind.</i> 20.350 7/5/1934, 11/6/1935, <i>Brev. Can.</i> 360.570 27/10/1935, 15/9/1936.	olefine da C <sub>3</sub> in su, eventualmente desolfate a 95°, con NaOH a 15° Bè	carburanti	acido fosforico sopra supporti porosi (ossidi di Zn, Al, Mg, Ba, Sr; cloruri di Zn, Al; silicato di Al naturale o artificiale, terra di diatomee, farina fossile)	50-200°	—	Si polimerizzano in fasi successive, aumentando la temperatura e l'attività del catalizzatore, successivamente l'isobutillene, il butilene, il propilene. I catalizzatori sono rigenerati con aria o con aria e vapore d'acqua senza interrompere il processo.
5	UNIVERSAL OIL PRODUCTS Co. - <i>Brev. Can.</i> 353.253 26/3/1934, 24/9/1935.	olefine da C <sub>3</sub> in su o gas che le contengono	benzine	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	50-200°	—	—
6	SHELL DEV. Co. (B. MULISHEV) - <i>Brev. Can.</i> 355.081 30/11/1934, 3/12/1935.	idrocarburi non saturati, gassosi, preessiccati	carburanti	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	—
7	UNIVERSAL OIL PRODUCTS Co. - <i>Brev. Amer.</i> 2.018.065 15/8/1934, 22/10/1935, 2.018.066 27/9/1935, 22/10/1935.	olefine	idrocarburi liquidi	acido fosforico con acido silicico, farina fossile e simili, calcinati a 180-300°	—	—	Il catalizzatore mantiene costante il suo contenuto in acqua se si addiziona all'olefina 1-6 % di vapore d'acqua.
8	I. G. FARBENINDUSTRIE - <i>Brev. Franc.</i> 790.945 6/6/1935, 29/11/1935.	olefine o gas che le contengono	idrocarburi liquidi	acidi liquidi del fosforo (orto e piro), eteri fosforici alchilici, in presenza di P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> o di fosfati di metalli pesanti (Ag, Cu)	50-200°	2-20 atm	La velocità di reazione è maggiore per l'isobutillene, minore per il propilene; il primo accelera la polimerizzazione del n. butilene. Più bassa è la temperatura più basso è il grado di polimerizzazione del prodotto.
9	V. N. IPATIEFF e B. B. CORSON - <i>Ind. Eng. Chem.</i> 27, 1069 (1935).	olefine C <sub>3</sub> e C <sub>4</sub>	monolefine alifatiche	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 100%	200° o minore	elevata	Polimerizzazione selettiva per le olefine aventi maggior grado di reattività.
10	INTERNAZ. HYDROGENATION PATENTS - <i>Brev. Franc.</i> 794.397 3/8/1935, 14/2/1936.	olefine in miscela con altri idrocarburi	polimeri, isotene	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> , oppure fosfati vari	—	—	Come agglomeranti nella fabbricazione del catalizzatore possono essere usate sostanze che per calcinazione diano residuo carbonico: cellulosa, amido, gelatina, ecc.
11	UNIVERSAL OIL PRODUCTS Co. (V. IPATIEFF) - <i>Brev. Amer.</i> 2.057.433 23/5/1934, 13/10/1936.	olefine o gas che le contengono	benzine	H <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> su mezzo assorbente	50-350°	1.75-70 atm	Gli eteri fosforici formati coll'acido fosforico sono separati e idrolizzati in acido ed alcool.
12	UNIVERSAL OIL PRODUCTS Co. (V. IPATIEFF) - <i>Brev. Amer.</i> 2.039.799 4/12/1933, 5/5/1936.	olefine da C <sub>3</sub> in su o gas che le contengono	idrocarburi liquidi carburanti	acido solforico, poi miscela di acido solforico e fosforico	—	—	—

(Segue: Tabella 2)

N°	Autore e Bibliografia	Materie prime	Prodotti	Catalizzatore	Temperatura	Pressione	Osservazioni
13	STANDARD OIL DEV. Co. - <i>Brev. Franc.</i> 806.286 26/5/1936, 28/12/1936.	miscele olefine n. ed iso.	polimeri	$H_2PO_4$ su carbone di legna	< 200°	—	Polymerizzazione selettiva per l'isobutillene sotto 1 150° a pressione ordinaria.
14	UNIVERSAL OIL PRODUCTS Co. (V. N. IPATIEFF e V. KOMAREWSKI) - <i>Brev. Amer.</i> 2.051.859 26/5/1934, 25/8/1936.	etilene	prodotti liquidi	acidi del fosforo in presenza di olefine liquide (es. nonilene)	150-220°	5-20 atm	
15	UNIVERSAL OIL PRODUCTS Co. (V. IPATIEFF) - <i>Brevetto Amer.</i> 2.060.871 22/6/1933, 17/11/1936.	olefine gassose	polimeri, principalmente di- e trimeri, antidetonanti carburanti	acidi del fosforo con fosfati, cloruri, solfati di Al, Zn, Cd, Mg, Hg, Fe, Ni, Co, Cu	—	—	
16	UNIVERSAL OIL PRODUCTS Co. - <i>Brev. Franc.</i> 797.584 21/10/1935, 23/4/1936.	olefine	carburanti	acidi fosforici (orto e piro) su mezzi assorbenti (anche bentonite e montmorillonite). Il catalizzatore è rigenerato con trattamento con $H_2O$ a 300°-350°, poi con aria non sopra 500°, infine di nuovo con $H_2O$ a 200°-250°	38-260°	—	A 38°-121° da miscela $C_3H_6-C_4H_8$ polimerizza solo il $C_3H_6$ ; il $C_3H_6$ si polimerizza a 121°-260°. L'isobutillene si separa per polimerizzazione a 38°-66°. Il vapor d'acqua nel gas deve essere in equilibrio con l'acqua contenuta nel catalizzatore.
17	SHELL DEV. Co. (B. MALISHEV) - <i>Brev. Amer.</i> 2.055.415 2/12/1933, 22/9/1936.	olefine	polimeri	$P_2O_5$ sospeso in olefine o in altri liquidi (petroli, bitumi, asfalti, pece, algedi, sali di rame di acidi organici) eventualmente con $CuCl_2$ , $FeCl_3$ , $SbCl_5$ e piccole quantità di colloidali protettori (farina fossile ecc.).	—	—	
18	ANGLO IRANIAN OIL Co. LTD. - <i>Brev. Ital.</i> 348.211 12/2/1937.	olefine gassose	carburanti antidetonanti	$Cl_2(PO_4)_2 + H_2PO_4$ (1:2-4) calc. a 100°-300°, col 2-5% di catrame. Il catalizzatore è più attivo se metà del $Cl_2$ è sostituito con Zn.	—	—	
19	E. DESPARMET - <i>Bull.</i> [5] 3, 2047 (1936).	idrocarburi non saturi	polimeri	ponice contenente $P_2O_5$	prima ordinaria, poi 110°	—	Con isobutillene risultano in prevalenza dimero e tetramero, con etilene trimero e pentamero. Il processo può essere reso continuo. In un primo passaggio si polimerizza il 64% di isobutillene e il 10% di n. butilene. Il gas residuo viene polimerizzato a temperature e pressioni superiori, o con maggiori concentrazioni di acido fosforico (es. 60-70% anziché 30-40%).
20	UNIVERSAL OIL PRODUCTS Co. (V. IPATIEFF e R. W. SCHAAD) - <i>Brev. Amer.</i> 2.101.857 23/4/1936; 2.102.073 19/4/1935; 2.102.074 24/2/1936, tutti 14/12/1937.	miscele 16,8% isobutillene, 36% n. butilene, 47,2 n. butano.	carburanti	farina fossile con acido fosforico	100°	—	Con $C_3H_6$ resa di trasformazione 46% (16 cc gas/l' su 50 g di catalizzatore); 95% del prodotto bolle nel campo della benzina. Con butilene resa più alta, ma prodotto a più vasto campo di ebollizione. Con $C_4H_8$ rese minori.
21	H. OTSUKA - <i>J. Soc. chem. Ind. Japan</i> , Suppl. 40, 2 113 (1937).	$C_3H_6$ , $C_4H_8$ e miscela butilene.	prodotti liquidi	ponice con acido fosforico	225-325°	ordinaria	Con $C_3H_6$ resa di trasformazione 46% (16 cc gas/l' su 50 g di catalizzatore); 95% del prodotto bolle nel campo della benzina. Con butilene resa più alta, ma prodotto a più vasto campo di ebollizione. Con $C_4H_8$ rese minori.
22	G. R. SCHULZE e K. L. MÜLLER - <i>Revue Petrolière</i> 1937, 1191.	olefine	polimeri	acido fosforico	varia	—	Polymerizzazione selettiva: isobutillene a 38°, butilene n. a 66°, propilene a 200°.

(Segue: Tabella 2)

N°	Autore e Bibliografia	Materie prime	Prodotti	Catalizzatore	Temperatura	Pressione	Osservazioni
23	ANGLO IRANIAN OIL CO. LTD. (A. E. DUNSTAN) - <i>Brev. Engl.</i> 460.659 26/6/1935, 4/3/1937; <i>Brev. Franc.</i> 810.846 26/6/1936, 31/3/1937. STANDARD OIL DEV. CO. - <i>Brev. Franc.</i> 810.209 2/9/1936, 18/3/1937.	olefine gassose idrocarburi saturi $C_3$ , $C_4$ con olefine $C_3$ - $C_4$	carburanti antidetonanti idrocarburi liquidi	fosfati di $Ca$ , $Ca$ + $H_3PO_4$ (miscela 1:1:4 o 0:1:3 molecolari) $H_3PO_4$ su farina fossile	65-232°	7-42 atm	Da gas contenente 45% di $OH_4$ , 35% $C_3H_6$ e 1% di $H_2O$ si ottiene a 230° sotto pressione una gassolina con n. di ottano 81. I gas residui sono scissi a 480°-843°, poi polimerizzati a 315°-595° su bauxite; i nuovi gas residui sono trattati a 700°-1200°; l'idrogeno formatosi serve a idrogenare i polimeri; i nafteni formati nella 2ª fase sono deidrogenati ad aromatici. Es.: con catalizzatore di 100 cc. di carbone attivo (gr. 16,8) con 24,7 g di $H_3PO_4$ al 100%, con propilene a 180° si ha 70,5% di polimero che bolle da 40°-60° a 230°-260°.
25	I. G. FARBENINDUSTRIE - <i>Brev. Franc.</i> 820.972 23/4/1937, 24/11/1937.	olefine	idrocarburi	acido fosforico su carbone attivo	—	—	—
26	I. G. FARBENINDUSTRIE - <i>Brev. Engl.</i> 474.881 4/4/1936, 19/3/1937.	isobuttilene	80% di isobuttilene 20% trisobuttilene oli lubrificanti	$H_3PO_4$ con trisobuttilene in parti eguali $H_3PO_4$ su farina fossile	180°	20 atm	—
27	N. V. DE BATAAFSCHE PETR. MAATSCHAPPIJ - <i>Brev. Engl.</i> 474.885 17/3/1937, 22/10/1937.	$C_3H_6$ , $C_4H_{10}$ , ecc.	—	—	> 125°	10-15 atm	Si ottengono polimeri a bassa viscosità, che poi si trasformano in lubrificanti con $AlCl_3$ .
28	UNIVERSAL OIL PRODUCTS Co. - <i>Brev. Franc.</i> 818.930 8/3/1937, 6/10/1937; <i>Brev. It.</i> 351.643, 25/5/1937; <i>Brev. Engl.</i> 477.128 8/4/1937, 20/1/1938.	miscela 10,5% isobuttilene, 27,9% n. butilene, 61,6% di butano	prodotto idrogenabile contenente 64% di $P_2O_5$ sotto forma di acido pirofosforico ottano 96	—	154°	37,5 atm	Il gas uscente contiene 0,1% di isobuttilene, 9% di n. butilene, 61,6% di butano. A 154° e 37,5 atm e 260° di tempo di contatto si ha contrazione del 30%.
29	UNIVERSAL OIL PRODUCTS Co. - <i>Brev. Franc.</i> 822.690 4/6/1937, 5/1/1938, <i>Brev. Engl.</i> 479.657 17/6/1937, 10/3/1938.	prodotti di deidrogenazione di propano e butano a 500° su $Al_2O_3$ con nitrato di $Cr$	carburanti	62% di acido pirofosforico e 38% di farina fossile	232°	10 atm	100 l di gas danno 0,78 l di olefine polimere p. eb. 38-206°, n° di ottano 85-90, dopo idrogenazione 92.
30	UNIVERSAL OIL PRODUCTS Co. - <i>Brev. It.</i> 351.246 11/3/1937.	olefine con 4 atomi di carbonio	carburanti	contatto a base di $H_3PO_4$	135-163°	30-44 atm	Rea totale in benzina 75-80% della miscela $C_3H_6$ - $C_4H_{10}$ introdotta. Tempo di contatto 250-350°.
31	STANDARD OIL DEV. Co. - <i>Brev. Franc.</i> 821.688 10/5/1937, 10/12/1937.	olefine	polimeri	$P_2O_5$ attivato con idruri come $H_2S$ , $HCl$ , $HBr$ , $HF$ , $HON$ , $H_2O$ e anche $H_2$ contatti contenenti acidi del fosforo	—	—	—
32	N. V. DE BATAAFSCHE PETR. MAATSCHAPPIJ - <i>Brev. Franc.</i> 823.242 18/6/1937, 17/1/1938; <i>Brev. Engl.</i> 479.657 17/6/1937, 10/3/1938.	olefine con 4-5 atomi di carbonio	polimeri	—	149-218°	—	Selettiva per le olefine terziarie rispetto alle altre; il gas residuo è polimerizzato termicamente a 593°.
33	UNIVERSAL OIL PRODUCTS Co. (V. IPTOFF) - <i>Brev. Can.</i> 20/8/1936, 25/1/1938.	olefine gassose	carburanti	miscela calcinata di acido fosforico e di mezzo assorbente solido	—	—	—
34	UNIVERSAL OIL PRODUCTS Co. - <i>Brev. Franc.</i> 821.136 26/4/1937, 27/11/1937.	olefine in presenza di idrogeno	polimeri idrogenati	70 p. di acido pirofosforico con 30 p. di farina fossile calcinata per 20 ore a 275°; pure usati solfuri ed ossidi di $Cr$ , $W$ , $Ni$ , $Co$ , $Fe$ .	275°	75 atm luita- li di pressione di $H_2$	100 p. di isobuttilene con 2,5 p. del contatto descritto e di ossido di $Mo$ , danno resa del 50% in isotano.
35	L. A. MONROE e E. R. GILLILAND - <i>Ind. Eng. Chem.</i> 30, 58 (1938).	propilene	dimero, trimero e tetramero	acido fosforico al 10-50%	260°-350°	170-410 atm	—

### Catalizzatori a base di acido fosforico (Cfr. Tab. 2).

Una seconda serie di procedimenti impiega, come già accennato, catalizzatori a base di acidi fosforici.

IPATIEFF<sup>(13)</sup> dimostrò che il meccanismo della polimerizzazione, analogamente a quanto avviene per l'acido solforico, si basa sulla formazione di prodotti intermedi costituiti da eteri fosforici delle olefine.

Il catalizzatore può essere impiegato sotto forma di acido fosforico (orto- meta- o piro- o anche di anidride) allo stato libero o sotto forma di eteri o di fosfati metallici, allo stato puro o in soluzione acquosa (2, 3, 5, 6, 9, 10, 22, 35) o su supporti solidi diversi (ossidi metallici o anche fosfati, solfati o silicati metallici, gelo di silice, farina fossile, terra di diatomee, bentonite, montmorillonite, pomice, carbone di legna) (4, 7, 8, 11, 13, 15, 16, 18, 19, 20, 21, 23, 24, 25, 27, 28, 29, 33, 34) o sospeso in sostanze organiche (olefine polimere, asfalti, bitumi, aldeidi, chetoni o sali organici di rame) (14, 17, 26); secondo alcuni brevetti l'acido fosforico può essere sostituito dall'arsenico (10). La velocità di polimerizzazione delle olefine con acido fosforico è maggiore per l'isobutilene e in genere per le olefine iso (32) che per le olefine normali gassose e per queste ultime diminuisce col diminuire del peso molecolare (4, 9). Il processo può conseguentemente essere reso selettivo fissando opportunamente la temperatura; tanto più bassa è questa, tanto più si rende la polimerizzazione selettiva per l'olefina che ha maggior facilità di polimerizzare. L'aumento di pressione agisce da questo punto di vista analogamente all'aumento di temperatura; così la polimerizzazione di una miscela di olefine gassose risulta ristretta al solo isobutilene lavorando a pressione ordinaria e al disotto di 150° (13), ad es. fra 38°-121° (16); tuttavia, per aumentare la velocità di reazione la maggior parte dei procedimenti prescrive pressioni elevate (da 5 a 70 atm).

Vengono indicate temperature di lavoro comprese in genere fra 50° e 230°, naturalmente più alte quando si operi a pressione più alta. A pressione ordinaria le temperature più favorevoli dal punto di vista della composizione del prodotto sono quelle basse; IPATIEFF e CORSON (9) a 30°, con catalizzatore acido fosforico, ottennero un prodotto costituito praticamente solo da dimero e trimero, con prevalenza però di quest'ultimo. A più alte temperature la percentuale di dimero diminuisce ancora, mentre compaiono anche frazioni a punto di ebollizione più elevato del trimero. Questo comportamento, che sembrerebbe in contrasto con quanto si osserva con altri processi, è probabilmente dovuto al più lungo tempo di contatto. Anche nella polimerizzazione del propilene e del butilene (21, 25) si ottiene una gamma di prodotti a punto di ebollizione diverso costituiti però per la massima parte da dimero e trimero, idrogenabili a prodotti ad alto numero di ottano (29).

Le rese di trasformazione non risultano molto soddisfacenti benché si ricorra in quasi tutti i processi a pressioni e a tempi di contatto elevati. Sebbene manchino nella letteratura dati relativi alla polimerizzazione dell'isobutilene puro, è possibile dedurle dagli analoghi dati per la polimerizzazione del propilene che, come si è detto, segue l'isobutilene nella scala della reattività delle olefine in presenza di acido fosforico.

A pressione ordinaria e a 130°, con catalizzatore acido ortofosforico al 100%, per tempi di contatto da 700 a 1200 secondi la resa di trasformazione varia dal 63% al 71%.

Tali tempi di contatto si riducono nel caso della polimerizzazione sotto pressione o con catalizzatore su supporto solido, rimanendo però sempre dell'ordine di grandezza di qualche minuto primo. Ad esempio, secondo un brevetto della UNIVERSAL

il trattamento dei gas di crackingi «fanghi» provenienti dalla raffinazione delle benzine con acido solforico, coll'uso dei quali verrebbe aumentata del 15% la resa in benzina rispetto al caso dell'uso di acido solforico puro.

(13) V. N. IPATIEFF, *Ind. Eng. Chem.* 27, 1067 (1935). - Vedi anche V. N. IPATIEFF: «Catalytic reactions at high pressures and temperatures» - Ed. The Macmillan Co., New York 1936, pag. 618.

OIL PRODUCTS Co. (28), si raggiunge la polimerizzazione quasi completa dell'isobutilene contenuto in una miscela nella percentuale del 10,5% con 260" di tempo di contatto a 154°, a 37,5 atmosfere di pressione.

Riguardo al consumo di catalizzatore, il metodo all'acido fosforico sembra presenti dei vantaggi rispetto al metodo con acido solforico data la sua maggiore stabilità. Tutti i catalizzatori ad acido fosforico possono essere rigenerati per riscaldamento alternato o contemporaneo con aria e vapore di acqua (14) (4, 16); la quantità di vapore d'acqua e la temperatura durante la rigenerazione devono essere tali da non variare sensibilmente il tenore in acqua del catalizzatore stesso.

Non risulta che i catalizzatori all'acido fosforico siano attivi nella alchilazione dell'isobutilene con isobutano, sebbene secondo alcuni brevetti tali catalizzatori possano impiegarsi con miscele contenenti anche idrocarburi saturi.

In complesso i metodi all'acido fosforico sono vantaggiosi rispetto a quelli dell'acido solforico per quanto riguarda la durata e la rigenerabilità del catalizzatore; risultano per contro inferiori sia per quanto riguarda la meno favorevole costituzione dei prodotti, sia per quanto riguarda la minore attività del catalizzatore, che obbliga ad adottare pressioni elevate o grandi volumi catalitici.

### Catalizzatori a base di alogenuri (Cfr. Tab. 3).

I metodi basati sull'impiego di alogenuri metallici o metalloidici sono ancora più frequentemente trattati nella letteratura.

Numerosi sono i catalizzatori proposti, per lo più alogenuri anidri di metalli a deboli proprietà basiche (Al, B, P, Fe<sup>III</sup>, Sb, Zn, Ni<sup>II</sup>, Sn, Zr); essi vengono nella maggior parte dei casi impiegati allo stato puro, qualunque sia il loro stato di aggregazione alla temperatura di reazione, oppure disciolti (21, 26) o sospesi in liquidi organici più o meno inerti, per esempio etere di petrolio (5), pentano (19), olio minerale (27), idrocarburi alogenati (37), nitrobenzolo, nitrometano, acetone, ecc. (11), alcoli, fenoli, acidi, eteri di glicoli (14, 25, 34). In altri casi tali alogenuri vengono impiegati allo stato solido sotto forma di sali doppi con alogenuri alcalini, o alcalino terrosi ottenuti per fusione (29, 32, 43), o sopra supporti solidi come silice, carbone attivo, metalli dell'8° gruppo, pomice (20, 30, 33).

Alcuni procedimenti attivano tali catalizzatori con piccole quantità di acidi alogenidrici (1, 8, 14, 16, 36, 38, 42). Altri li usano in soluzioni acquose (25, 26), eventualmente in presenza di acidi per evitare l'idrolisi.

Qualche sperimentatore ha ottenuto il diisobutilene direttamente da alcool isobutilico con catalizzatori costituiti da FeCl<sub>3</sub> o ZnCl<sub>2</sub> (1, 3, 15).

L'azione catalitica del cloruro di zinco nel caso dell'isobutilene si esplica, secondo KONDAKOW (2), attraverso la formazione di cloruro di isobutilene terziario, che sotto l'influenza dell'alogenuro reagirebbe con l'isobutilene in eccesso per dare cloruro di ottilene; a quest'ultimo, in uno stadio successivo, l'isobutilene toglie HCl dando diisobutilene e nuovamente cloruro di isobutilene. Tale ipotesi spiegherebbe l'azione attivante del HCl trovata successivamente da altri sperimentatori. In questo caso però non sarebbe in prevalenza, come nel caso del prodotto di BUTLEROW (15), il 2-4-4- $\alpha$ -trimetilpentene, bensì il 2-4-4- $\beta$ -trimetilpentene. Una miscela di 2-2-3 e 2-4-4 trimetilpenteni sarebbe invece, secondo PETROW, ANZUS e ANDREIEW (16) il prodotto di MALBOT e GENTIL (1), ottenuto pure con ZnCl<sub>2</sub>, ma in presenza di HCl e partendo dall'alcool isobutilico anziché da isobutilene.

(14) UNIVERSAL OIL PRODUCTS Co. (V. IPATIEFF e B. B. CORSON) *Brev. Amer.* 2113654 16-1-1935, 12-4-1938.

UNIVERSAL OIL PRODUCTS Co. (V. IPATIEFF e R. E. SCHAAD) *Brev. Amer.* 2120702 10-8-1936, 14-6-1938.

(15) *loc. cit.* in tabella 1, nota 1.

(16) A. D. PETROW, L. I. ANZUS e D. N. ANDREIEW, *Bull. Soc. Chim. France* (4) 53, 327 (1933).

(17) W. H. HUNTER e R. V. YOHE, *J. Am. Chem. Soc.* 55, 1248 (1933).

TABELLA 3

## Processi catalitici a base di alogenuri.

N°	Autore e Bibliografia	Materie prime	Prodotti	Catalizzatore	Temperatura	Pressione	Osservazioni
1	MALBOT e GENTIL - <i>Compt. rend. Acad. Sciences</i> 108, 957 (1890).	alcol isobutilico	disobutilene (p. eb. 110°-113°)	$ZnCl_2 + HCl$	ebolliz.	ordinaria	Il prodotto bollente a 100°-113° è un terzo del prodotto totale.
2	J. KONDAKOW - <i>J. prakt. Chem.</i> , 1896, 442.	isobutilene	disobutilene, trisobutilene e tetraisobutilene	$ZnCl_2$	ordinaria	non specificata (tubo chiuso)	I polimeri superiori al dimero si formano in quantità notevole solo se il $ZnCl_2$ è in quantità notevole rispetto all'olefina.
3	G. ONDO - <i>Gazz. Chim. It.</i> 31, 326 (1901).	alcol isobutilico	disobutilene	$FeCl_3$ (1/10 dell'alcol)	195°-205°	elevata (tubo chiuso)	Prodotto oleoso contenente il 60% di disobutilene (p. eb. 100°-103°).
4	T. MILABEDZKI e A. SACHMOWSKI - <i>Chemik. Polsk.</i> 15, 34 (1918).	trimetilcarbinolo	di- e trisobutilene	$PbCl_2$	—	—	—
5	SOC. RICARD, ALLEMER e C <sup>m</sup> . - <i>Brev. Ingl.</i> 202.311 9/8/1928, 10/10/1928.	idrocarburi etilenici gassosi	idrocarburi etilenici idrogenabili	$AlCl_3$ anidro sospeso in etere di petrolio	—	elevata	—
6	M. OTTO - <i>Brenn. Chem.</i> 8, 321 (1927).	etilene ed omologhi	oli lubrificanti	$BF_3$ eventualmente in presenza di $Ni$	ordinaria	elevata	—
7	F. HOFMANN e M. OTTO - <i>Brev. Franc.</i> 632.768 14/4/1927, 14/1/1928; <i>Brev. Germ.</i> 513.862 29/5/1927, 26/1/1932.	olefine pure o in miscela con altri idrocarburi	polimeri liquidi	$BF_3$ eventualmente in presenza di $Ni$	ordinaria	elevata	Buone rese se il $BF_3$ viene separato per riscaldamento o per estrazione con solventi o attraverso la formazione di un composto doppio e rientra in ciclo.
8	F. HOFMANN, M. OTTO e W. STEGMANN - <i>Brev. Ingl.</i> 313.067 5/3/1928, 4/7/1929.	olefine e miscele con altri idrocarburi	polimeri liquidi	$BF_3 + HF$	ordinaria	elevata	—
9	A. SZAYNA - <i>Przemysl Chemiczny</i> 12, 637 (1929).	etilene, propilene, isobutilene, ecc.	idrocarburi gassosi e liquidi e complessi metalorganici	$AlCl_3$	100°-150°	—	Con l'etilene l' $AlCl_3$ reagisce difficilmente e solo allo stato umido; con le altre olefine più facilmente.
10	PURE OIL CO. - <i>Brev. Franc.</i> 680.038 7/8/1929, 24/4/1930.	idrocarburi gassosi saturi	carburanti	$AlCl_3, AlBr_3$ e altri alogenuri metallici	260°-340°	40-120 atm	—
11	N. V. DE BATAVISCHE PEER. MAATSCHAPPIJ - <i>Brev. Ingl.</i> 358.068 29/4/1930, 28/1/1931.	idrocarburi olefinici	prodotto liquido per il 90% a p. eb. fra 80° e 200°	prodotti metallici e loro complessi con sostanze organiche	—	—	Sono utilizzabili nella fabbricazione dei catalizzatori, gli alogenuri di $Al, Fe, Sn, Sb, Bi, Ag, Mo, W, V, Ti, Th, Zr$ , e nitrobenzolo, nitrometano, acetone, acetofenone, cloruro di benzile, benzofenone.
12	I. G. FARBENINDUSTRIE - <i>Brev. Franc.</i> 712.912 9/3/1931, 15/10/1931.	olefine gassose o liquide	oli lubrificanti	$AlCl_3$	—	—	—
13	IMPERIAL CHEM. INDUSTRIES LTD. (O. A. HOWES) - <i>Brev. Ingl.</i> 363.846 5/1/1931, 21/1/1932.	olefine	lubrificanti	$AlCl_3$	15°-20°	elevata	—

N°	Autore e Bibliografia	Materie prime	Prodotti	Catalizzatore	Temperatura	Pressione	Osservazioni
14	I. G. FARBENINDUSTRIE (M. OTTO e M. MÜLLER-CONRADI) - <i>Brev. Austr.</i> 8861/1932 <i>Brev. Ind.</i> 19121 22/7/1933.	isobutillene	polimeri viscosi	1% $BF_3$ oppure 3-5% $AlCl_3$ , $PF_5$ , $PF_3$ , $BF_3 + HF$ , $AlCl_3 + HCl$ in pentano o in fenoli $ZnCl_2$	-80° ÷ -20°	—	Agitazione durante il raffreddamento.
15	A. D. PETROW, D. N. ANDREJEV e B. A. TSCHAPLYGIN - <i>Chem. J. Ser. A. J. angew. Chem.</i> 5, 573 (1933).	alcol isobutilico	diisobutillene	$ZnCl_2$	300°	elevata	11 ore in tubo chiuso. Resa 5,3% in diisobutillene. Col 10% di $FeCl_3$ in 6 ore resa 4% in diisobutillene impuro.
16	F. HOFMANN, M. OTTO e W. STEGERMANN - <i>Brev. Germ.</i> 507.910 30/6/1927, 28/4/1933	olefine umide, oppure essiccate contenenti HF	polimeri	$BF_3$	—	—	L'HF introdotto o formato per effetto del vapor d'acqua favorisce la reazione.
17	A. D. PETROW, L. I. ANZUS e E. N. POSHILZWA - <i>Chem. J. Ser. A. J. angew. Chem.</i> 5, 790 (1933).	olefine dal gas di pirolisi	oli sintetici	$AlCl_3$	200-100°	—	A 20° si ottengono prodotti a carattere paraffinico con piccole quantità di nafteni, a 100° prodotti col 32-45% di aromatici.
18	H. I. WATERMANN e A. J. TULLENERS - <i>Chimie et Ind.</i> 29, 946 (1933).	etilene	polimeri	$AlCl_3$	125°-150°	70-250 atm	Il prodotto separa due strati, uno a bassa viscosità, l'altro ad alta viscosità. Le frazioni più basse sono ricche in paraffine, le più alte in olefine ed aromatici.
19	H. I. WATERMANN, J. OVER, A. J. TULLENERS - <i>Trev. Chim. Pays Bas</i> 52, 699 (1934).	isobutillene	prodotti viscosi	$AlCl_3$ più pentano come diluente	- 79° ÷ +16°	—	Minore è la temperatura, più viscosi risultano i prodotti.
20	PURE OIL CO. (C. R. WAGNER) - <i>Brev. Amer.</i> 1.934.896 5/6/1928, 14/11/1933.	etilene, propilene, butilene	polimeri	$AlCl_3$ , $AlBr_3$ , $NiCl_2$ , $FeCl_3$ , eventualmente con metalli dell'8° gruppo, silice, carbone attivo	175°-371°	42-105 atm	
21	UNIVERSAL OIL PRODUCTS CO. (G. EGLOFF) - <i>Brevetto Amer.</i> 1.972.926 28/11/1930, 11/9/1934.	gas naturali o di pirolisi o di riciclaggio	liquidi	$ZnCl_2$ , $AlCl_3$ , $FeCl_3$ gassosi, fusi, o in soluzione concentrata o sospesi in liquidi oleosi	—	1 atm	I prodotti sono utilizzati senz'altro come carburanti. La pirolisi avviene a 760°-880°.
22	STANDARD OIL DEV. CO. - <i>Brev. Franc.</i> 771.272 6/4/1934, 4/10/1934; <i>Brev. Ingl.</i> 432.310 10/5/1934, 22/8/1935.	miscela butano, butilene, isobutillene	polimeri	$BF_3$ , $SbF_5$ , $AlCl_3$	prima < 38° poi - 70°	—	I prodotti possono essere depolimerizzati e ripolimerizzati.
23	I. G. FARBENINDUSTRIE - <i>Brev. Franc.</i> 44.501 19/2/1935 aggr. a <i>Brev. Franc.</i> 740.407; <i>Brev. Ingl.</i> 421.118 10/1/1935; <i>Brev. Oland.</i> 36.210 15/5/1935; <i>Brev. Inghese</i> 432.196 22/8/1935.	isobutillene puro o sue miscele con altre olefine	polimeri ad alto peso molecolare	$AlCl_3$ o altri cloruri liquidi, solidi e gassosi di elementi del 2°, 5°, 6°, 8° gruppo	< 50°	—	La natura del prodotto dipende dalla concentrazione dell'isobutillene nel gas di partenza (che può essere aumentata con l'uso di mezzi adsorbenti o solventi selettivi) e dalla temperatura.
24	O. L. BRANDES, W. A. GRUSE e A. LOWRY - <i>Ind. Eng. Chem.</i> 28, 554 (1936).	propilene	benzine	$ZnCl_2$ su pomice	150°-310°	varia	A 290°-310° resa 74,2% (il 74,5% bolle nel campo della benzina), a 210° resa 43,5% (rispettivamente 85,9%), a 150°-160° resa 64,4% (e rispettivamente 92%).

(Segue: Tabella 3)

N°	Autore e Bibliografia	Materie prime	Prodotti	Catalizzatore	Temperatura	Pressione	Osservazioni
25	I. G. FARBERINDUSTRIE - <i>Brev. Franc.</i> 793.226 1/8/1935, 20/1/1936; 801.883 4/2/1936, 20/8/1936.	olefine alifatiche o cl-olefine o cl-olefine purificate dell'idrocarburi saturi il- $H_2S$	olefine più elevate o idrocarburi saturi il- $H_2S$	Composti di $BF_3$ con acqua, alcoli, acidi o eteri di gli- $H_2S$	< 60°	ordinaria o elevata	L'isobutillene fornisce un prodotto bollente per il 60% fra 100° e 115° e per il 30% fra 72° e 80° sotto 27 mm Hg (dimerico e trimero rispettivamente).
26	UNIVERSAL OIL PRODUCTS Co. (J. C. MORRELL) - <i>Brev. Amer.</i> 2.039.440 31/8/1932, 2.039.441 19/1/1933, entrambi 5/5/1936.	idrocarburi gassosi contenenti olefine	antidetonanti carburanti	soluzione acquosa, neutra o acida per acidi alogenidrici di sali metallici $ZnCl_2$ , $AlCl_3$ , $SnCl_4$ , $FeCl_3$ , specie su supporto	elevata	elevata	
27	I. G. FARBERINDUSTRIE - <i>Brev. Olandese</i> 35693 26/9/1933, 15/1/1936.	olefine o gas che le contengono	lubrificanti o carburanti	$AlCl_3$ in soluzione al 5% in olio a p. eb. 200°-300°	in prima ordina- ria, poi 100°-120° -18°; +49°	—	Il $AlCl_3$ si elimina poi con alcool. Il residuo, dopo purificazione, è utilizzabile come massa plastica.
28	STANDARD OIL Co. OF CALIFORNIA - <i>Brev. Franc.</i> 800.185 31/12/1935, 29/6/1936.	olefine gassose	oli viscosi	$AlCl_3$ anidro	98°-229°	14-70 atm	
29	STANDARD OIL Co. INDIANA (W. E. KNEITZEL e I. A. GEISMANN) - <i>Brev. Amer.</i> 2.040.658 8/11/1934, 12/5/1936.	olefine gassose preessiccate	idrocarburi liquidi	Alogenuri doppi di Al ( $AlCl_3$ , $AlBr_3$ ) e alcalini, o di $Ca$ , $Bi$ , $Hg$ , $Sb$ , ecc.	< 200°	varia	Tempo di contatto 5-40". Polimerizzazione selettiva per isolefine: da miscela contenente il 20% di isobutillene a pressione atmosferica e a 50° si ottengono in prevalenza polimeri di questo; successivamente si possono polimerizzare le altre olefine.
30	STANDARD OIL DEV. Co. - <i>Brev. Franc.</i> 806.886 26/5/1936, 28/12/1936.	olefine n. e iso-	prodotti di polimerizzazione	$AlCl_3$ su pomice o su gelo di silice	< 200°	varia	
31	UNIVERSAL OIL PRODUCTS Co. (J. C. MORRELL) - <i>Brev. Amer.</i> 2.055.875 11/6/1934, 19/9/1936.	olefine gassose	polimeri antidetonanti	$HCl$ in presenza di un metallo solubile in esso ( $Zn$ , $Mn$ , $Cr$ , $Co$ , $Sn$ , $Fe$ , $Ni$ , $Co$ )	elevata	—	
32	STANDARD OIL DEV. Co. (W. E. KNEITZEL e R. F. RUPRUFF) - <i>Brev. Amer.</i> 2.082.454 28/12/1934, 1/6/1937; 2.082.520 17/2/1934, 1/6/1937; 2.082.560 17/12/1934, 1/6/1937; 2.082.518 10/8/1934, 1/6/1937; 2.082.519 8/9/1934, 1/6/1937.	miscela contenenti almeno il 50% di olefine più elevate dell'etilene	polimeri liquidi	$NaAlCl_4$ , $LiAlCl_4$ e simili (alogenuri di $Be$ , $Ti$ , $V$ , $Cr$ , $Mn$ , $Tc$ , $Co$ , $Ni$ , $Mg$ , $Ca$ , $Ba$ , $Ca$ , $Hg$ , $Sb$ , $Bi$ ) ottenuti per fusione e sopra supporti (pomice, coke, ecc.)	40°-200° oppure 80°-400°	14-210 atm oppure 3.5-140 atm	
33	PHILIPS PETR. Co. (F. E. FIKBY) - <i>Brev. Amer.</i> 2.079.935 17/9/1934, 11/5/1937.	gas contenenti $C_3H_6$ o isobutillene	idrocarburi di cui la maggior parte bolle a 170°	$AlCl_3$ su gelo di silice	25°	ordinaria	Recipiente di reazione mantenuto in rotazione.
34	PHILIPS PETR. Co. (L. H. FITCH) - <i>Brev. Amer.</i> 2.084.082 26/1/1934, 15/6/1937.	olefine gassose ramificate da $C_4$ a $C_8$ (es. isobutillene)	idrocarburi liquidi	Soluzioni di $FeCl_3$ , $AlCl_3$ , $ZnCl_2$ in alcool (metilico, etilico, isopropilico)	70°	elevata	
35	SHELL DEV. Co. (M. DE SIMO e F. B. HILMER) - <i>Brev. Amer.</i> 2.085.524 12/7/1935, 29/6/1937.	olefine più basse di $C_6$ (specie propilene e isobutillene)	polimeri	$BF_3 + HF$	—	—	Le olefine sono introdotte sciolte in solventi a p. eb. basso e aventi scarsa azione solvente sui polimeri liquidi nelle condizioni di lavoro. Si raffredda con $CO_2$ liquida, etano, propano, ecc.

(Segue: Tabella 3)

N°	Autore e Bibliografia	Materie prime	Prodotti	Catalizzatore	Temperatura	Pressione	Osservazioni
36	STANDARD OIL Co. (W. L. WEBB) - <i>Brev. Amer.</i> 2.099.090 7/2/1936, 16/11/1937.	miscele isocolefine con altre olefine	polimeri	$BF_3$ , $BCl_3$ , $AlCl_3$	bassa	—	A temperatura sufficientemente bassa polimerizzano solo le isocolefine.
37	I. G. FABRINDUSTRIE - <i>Brev. Franc.</i> 818.652 27/2/1937, 28/9/1937; <i>Brev. Inglese</i> 472.553 27/3/1936, 11/3/1937.	olefine	polimeri e benzine ad alto n.° di ottano	$AlCl_3$ e idrocarburi alogenati come mezzo di suddivisione	-20°; +50°	20 atm	Gli alogenuri alchilici favoriscono la reazione senza parteciparvi. L'azione del $AlCl_3$ può essere rinforzata da piccole quantità di $HCl$ o $HBr$ . Esempio: 25 g $AlCl_3$ in 400 cc $CCl_4$ servono per g 450-800 di propilene con resa 90-98% in polimero viscoso.
38	UNIVERSAL OIL PRODUCTS Co. - <i>Brev. Franc.</i> 823.592 25/6/1937, 22/1/1938; 823.594 25/6/1937, 22/1/1938; 823.593 25/6/1937, 22/1/1938; <i>Brev. Ital.</i> 351.890 5/6/1937.	paraffine gassose con olefine	benzine isottaniche	$AlCl_3$ , $ZrCl_4$ , con $HCl$ , $BF_3$ con $HF$	-50°; +75°	elevata	20 g $AlCl_3$ +50 g. isobutano + isobutene e $HCl$ in tracce danno un prodotto p. eb. sotto 205° e n.° di ottano 85. Isobutano con butilene normali con $BF_3$ + $HF$ in presenza di $N_2$ sotto pressione dà prodotto col 80% di isottano (70% p. eb. 110°-112°, 2-2-3-trimetilpentano). 20 g. $AlCl_3$ , 50 g. isobutano, 62 g. isobutene a -85° danno 100 g. di prodotto di cui l'80% bolle sotto 200°, n.° di ottano 85.
39	F. C. HALL e A. W. NASH - <i>Inst. Petr. Technologist</i> 23, 679 (1938).	etilene	polimeri e composti organo-metallici di alluminio	$AlCl_3$	100°-200°	—	La durata del catalizzatore è molto breve.
40	H. I. WATERMANN e J. J. LANDERTSE - <i>J. Inst. Petr. Technologist</i> 24, 16 (1938).	idrocarburi non saturi	polimeri	$AlCl_3$ , $BF_3$	—	—	Con $AlCl_3$ si ha formazione di prodotti ciclici; il $BF_3$ è meno attivo. La polimerizzazione può essere selettiva; a tale scopo prima che la temperatura salga si distrugge il catalizzatore con alcool al 95%, glicol, glicerina, etil o metilene, ammoniaca, metanolo, isopropanolo, metilchetone, furfurolo.
41	I. G. FABRINDUSTRIE - <i>Brev. Franc.</i> 828.373 22/6/1937, 19/1/1938; <i>Brev. Inglese</i> 478.601 5/8/1936, e 30/7/1936, 17/2/1938.	olefine	polimeri	fluoruro di Al	180°-300°	—	$AlF_3$ idrato calc. 220° con propilene al 99% (velocità 20 cc/h/cc catalizzatore) fornisce un prodotto che per il 96% bolle sotto i 200°.
42	UNIVERSAL OIL PRODUCTS Co. (V. IPATIEFF e H. PINES) - <i>Brev. Amer.</i> 2.112.847 1/5/1937, 5/4/1938.	miscele isobutano con propilene	isoeptano e isodecano e altri idrocarburi	$AlCl_3$ + $HCl$	0°-50°	—	42% del prodotto liquido risulta formato da isoeptano (p. eb. 88°-90°) e 20% da isodecano (p. eb. 150°-154°).
43	STANDARD OIL DEV. Co. - <i>Brev. Franc.</i> 826.993 21/9/1937, 13/4/1938.	isobutilene, isoprene, stirolo, ecc.	polimeri	$BF_3$ , $AlCl_3$ , $ZnCl_2$ , $TiCl_4$ , loro complessi organici o composti doppi con alogenuri	-40°; -150°	—	Polimerizzazione continua introducendo i monomeri mescolati con mezzi diluenti (etano, propano, butano, etilene, loro miscele).

Secondo HUNTER e YOHE (17) l'azione del cloruro di alluminio si esplicherebbe invece mediante assorbimento dell'olefina con formazione di un composto omeopolare dovuto alla cessione da parte della olefina attivata di due elettroni al  $AlCl_3$  per completare l'ottetto dell'alluminio; l'atomo di carbonio trivalente risultante dal complesso reagirebbe successivamente con un'altra molecola di olefina, secondo una reazione a catena.

La formazione di composti di assorbimento tra l'etilene e il  $AlCl_3$  è stato studiato da STANLEY (18) che trova due tipi di prodotti nei residui più pesanti della reazione: uno A) esente da  $AlCl_3$ , la cui quantità cresce col tempo di reazione e risulta costituita da idrocarburi saturi da  $C_{10}$  a  $C_{46}$  (principalmente cicloparaffine); l'altro B), contenente  $AlCl_3$  sotto forma di complesso, la cui quantità dipende dalla quantità di alogenuro introdotta e la cui decomposizione con acqua fornisce un olio formato da olefine ed aromatici da  $C_{10}$  a  $C_{80}$ .

La temperatura di reazione varia a seconda dei catalizzatori e dei prodotti di partenza fra  $-80$  e  $+370^\circ$ ; operando a temperature basse si ottengono in generale prodotti costituiti prevalentemente da idrocarburi pesanti utilizzabili come lubrificanti o come prodotti ad alta viscosità applicati ad esempio nella fabbricazione di materie plastiche (6, 13, 14, 19, 22, 23, 27, 28).

Interessanti da questo punto di vista sono i polimeri dell'isobutilene ottenuti al di sotto di  $-50^\circ$ , aventi pregevoli proprietà elastiche e dielettriche.

I processi che si svolgono a bassa temperatura non sono quindi da riguardarsi come metodi adatti alla produzione di carburanti. A temperature più elevate si possono invece ottenere, con i medesimi catalizzatori, prodotti ad elevata percentuale di polimeri a basso punto di ebollizione.

Così nel caso dell'isobutilene MALBOT e GENTIL (1) col citato metodo e alla temperatura di ebollizione dell'alcool isobutilico ottengono un prodotto di cui un terzo è diisobutilene; G. ONDO (3) con  $FeCl_3$  in tubo chiuso, a  $195-205^\circ$  e partendo, come i precedenti autori, dall'alcool, ottiene un prodotto col 60% di diisobutilene; un brevetto della I. G. (25) consegue pure il 60% di dimero nel prodotto accanto al 30% di trimero adottando come catalizzatori composti complessi di  $BF_3$  e operando a temperature maggiori di  $60^\circ$ .

Si può lavorare tanto a pressione ordinaria che elevata (fino a 250 atmosfere).

Il metano può considerarsi in opportune condizioni selettivo; infatti secondo SZAYNA (9) l'etilene a pressione ordinaria, a differenza di altre olefine, reagisce difficilmente e solo allo stato umido con  $AlCl_3$ ; la reazione però viene facilitata dalla pressione elevata. IPATIEFF e GROSSE (19) per polimerizzazione dell'etilene con  $AlCl_3$ , hanno ottenuto uno strato inferiore della composizione  $C_nH_{m-x} \cdot 2AlCl_3$  che dopo decomposizione fornì diverse frazioni di terpeni ciclici a punto di ebollizione compreso fra  $175^\circ$  e  $392^\circ$  e un residuo distillabile sotto vuoto, oltre a uno strato superiore a punto di ebollizione compreso fra  $-10$  e  $+372^\circ$ , costituito da paraffine.

Secondo un brevetto della STANDARD OIL, DEV. CO. (30) si può ottenere una polimerizzazione prevalentemente selettiva delle isolefine da miscele con olefine normali usando come catalizzatore  $AlCl_3$  su gelo di silice sotto  $50^\circ$  e a pressione ordinaria; successivamente si possono polimerizzare le olefine normali residue innalzando la pressione. La selettività può anche essere conseguita operando a determinate temperature (36).

Le rese di trasformazione, ottenibili con catalizzatore di questo tipo, non sono esplicitamente riportate, ma in base ai tempi di contatto, indicati in alcuni brevetti (29, 30), si devono ritenere soddisfacenti, almeno per i migliori catalizzatori ( $AlCl_3$  e  $BF_3$ ), mentre l'attività catalitica del  $ZnCl_2$  risulterebbe invece assai più debole.

(18) H. M. STANLEY, *J. Soc. Chem. Ind.* 49, *Trans.* 349 (1930). (*Chem. Zentr.* 1930 - II - 2363).

(19) V. N. IPATIEFF e A. V. GROSSE, *J. Am. Chem. Soc.* 58, 918 (1936).

Dal punto di vista della recuperabilità del catalizzatore, gli alogenuri gassosi (es.  $BF_3$ ) appaiono sotto certi punti di vista preferibili (7) perchè quelli solidi, esempio  $AlCl_3$ , danno facilmente dei prodotti pesanti di condensazione del catalizzatore stesso con le olefine, che è possibile scindere con acqua o alcoli o altri composti organici ossigenati (27, 40), che però distruggono in genere il catalizzatore. Per contro (40) il  $BF_3$  è meno attivo del  $AlCl_3$ , che, appunto per la sua maggiore attività, facilita le reazioni successive, che possono portare anche a formazione di prodotti ciclici, qualora si operi a temperatura relativamente alta. Questi, operando con  $AlCl_3$ , secondo PETROW, ANZUS e POSHILZEWA (17) raggiungono il 32-45%, mentre a temperature minori si hanno prodotti di carattere paraffinico con piccole quantità di nafteni. La quantità di catalizzatore necessaria, in rapporto alla materia prima polimerizzata, varia colla natura del catalizzatore e con le condizioni in cui si opera; ad esempio POLOTOWSKI ed ATALJAN (20) lavorando con  $AlCl_3$  e con un gas contenente 85% di olefine diverse, ottennero un prodotto A) di cui circa il 50% bolliva nel campo della benzina, e che ammontava a 8,5-10 volte dell' $AlCl_3$  usato e uno B) contenente  $AlCl_3$ , nell'ammontare di 2-3 volte il peso di questo.

Da questi lavori il consumo di catalizzatore risulta molto elevato e questo fattore sfavorevole ha tanto maggiore influenza in quanto i più attivi catalizzatori solidi, ad esempio  $AlCl_3$  anidro, sono prodotti di costo abbastanza elevato.

IPATIEFF e collaboratori (21) hanno applicato i catalizzatori di questo gruppo anche nella reazione di alchilazione delle olefine con paraffine. Partendo da miscele di isobutano e isobutilene con  $BF_3$ , a pressioni di 5-20 atmosfere, ottennero un prodotto contenente rispettivamente 32% di ottano e 15% in volume di dodecano. Con cloruro di alluminio ed acido cloridrico si riuscì anche ad alchilare l'isobutano con tre molecole di etilene ottenendo un prodotto paraffinico costituito da sette frazioni a punto di ebollizione compreso fra  $25^\circ$  e  $250^\circ$ , fra cui anche l'isotano.

Queste ricerche permisero alla UNIVERSAL OIL PRODUCTS CO. di ottenere una serie di brevetti (38, 42), dai quali risultano buone rese in prodotti bollenti nel campo delle benzine, specie partendo da miscele di isobutano e isobutilene (fino a 70% di 2-2-trimetilpentano nel prodotto); occorrono però temp. di contatto di parecchie ore e impiego di rilevanti quantità di catalizzatore.

Riassumendo, i metodi di polimerizzazione, che impiegano catalizzatori a base di alogenuri per la produzione di idrocarburi bollenti nel campo della benzina, presentano caratteristiche abbastanza soddisfacenti per quanto riguarda la resa di trasformazione e la selettività, sfavorevoli per quanto riguarda il consumo di catalizzatore e la costituzione dei prodotti ottenuti; i processi di alchilazione che impiegano i medesimi catalizzatori sembra non presentino gli inconvenienti dei processi di polimerizzazione dovuti alla formazione di grandi quantità di prodotti pesanti, ma forniscono rese di trasformazione più basse.

#### Catalizzatori a base di ossidi metallici (Cfr. Tab. 4)

Anche l'allumina e altre sostanze a proprietà adsorbenti che la contengono combinata (caolino, bentonite), come pure altre sostanze contenenti ossidi (gelo di silice, silicati, ossido di zirconio, terre assorbenti) possono, in determinate condizioni, catalizzare la polimerizzazione delle olefine. Il meccanismo della reazione in questo caso, secondo STAUDINGER e BRUNNER (22), consiste in una reazione a catena con contemporanea congiun-

(20) L. POLOTOWSKI e A. ATALJAN, *Petrol. Ind. Azerbejdsham*, 15, 109 (1936). (*Chem. Zentr.* 1936 - I - 690).

(21) V. N. IPATIEFF e A. V. GROSSE, *J. Am. Chem. Soc.* 57, 1616 (1935).

V. N. IPATIEFF, A. V. GROSSE, H. PINES, V. I. KOMAREWSKI, *J. Am. Chem. Soc.* 58, 913 (1936).

V. N. IPATIEFF, *Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem.* 6, 493 (1937) (*Chem. Zentr.* 1937 - I - 1919).

(22) H. STAUDINGER e M. BRUNNER, *Helv. Chim. Acta* 13, 1375 (1930).

zione di molte molecole tra loro, a differenza del caso della polimerizzazione in assenza di catalizzatore.

Già nel 1908 SABATIER e MAILHE<sup>(23)</sup> avevano notato come nella disidratazione dell'alcool isobutilico su  $Al_2O_3$  si formasse del diisobutilene nell'ammontare del 10%. Successivamente IPATJEFF (1), LEBEDEV e collaboratori (2, 4), VAN WINKLE (3), WATERMAN e collaboratori (11, 16), SLOBODIN<sup>(24)</sup> hanno studiato l'azione catalitica dell'allumina e delle altre sostanze citate sulle varie olefine e sulle loro miscele.

La massima parte di questi catalizzatori risultano però di attività molto modesta se usati a pressione ordinaria; infatti tutti i brevetti conseguiti in applicazione degli studi sopra citati prescrivono pressioni elevate, spesso di diverse decine di atmosfere e fino a 1000 (7, 8, 9, 10, 12, 13). Non escludono invece la possibilità di lavorare anche a pressione ordinaria un brevetto della GAY PROCESS CORP. (15) e uno della STANDARD OIL DEV. CO. (14) secondo il quale, per temperature inferiori ai 150°, la reazione risulterebbe in parte selettiva per l'isobutilene, a pressione ordinaria.

La temperatura prescritta dai diversi brevetti rimane compresa però per lo più fra 150 e 500°.

Operando a temperature più alte (600-800°) MAILHE e REAUDIE (5) ottennero con  $\alpha$ -butilene una conversione del 33% e una conversione anche maggiore con  $\beta$ -butilene; si formano però, data l'alta temperatura, notevoli quantità di aromatici e di prodotti gassosi.

A temperature basse la composizione dei polimerizzati risulta per lo più assai poco favorevole ai fini della produzione dei carburanti, in quanto che, specialmente con lunghi tempi di contatto, la polimerizzazione procede fino a prodotti molto pesanti.

In genere tali catalizzatori non risultano selettivi.

Nulla è detto circa la possibilità di realizzare l'alchilazione delle olefine con paraffine con tali catalizzatori.

#### Catalizzatori metallici (Cfr. Tab. 5).

I processi basati sull'adozione di metalli liberi come catalizzatori presentano, probabilmente per la loro scarsa attività, caratteristiche analoghe a quelle dei processi che non usano catalizzatori, ossia prescrivono temperature notevolmente più elevate di quelle indicate nei metodi descritti antecedentemente e pressioni pure elevate.

I metalli più diversi sono indicati nei brevetti come catalizzatori, sia sotto forma di spugna che in pezzi, sia da soli che in lega: Au, Ag, Cu, Zn, Cd, Mg, Al, Cr, Fe, Mn, Sn, Si, Pb, Ti, V, Mo, e metalli dell'ottavo gruppo.

Secondo EGLOFF e PARRISCH<sup>(25)</sup> i metalli del 1° e dell'8° gruppo favorirebbero le reazioni di polimerizzazione e di scissione, quelli del 1° però anche la isomerizzazione e quelli del 2° e 3° (forse per la più alta temperatura richiesta) la scissione.

Questi processi, come tutti quelli che operano a temperatura alta, non sono selettivi né sono applicabili alle reazioni di alchilazione, tanto è vero che nel caso che i gas di partenza siano costituiti parzialmente da idrocarburi saturi la fase di polimerizzazione è sempre preceduta da una fase di deidrogenazione. Il prodotto polimerizzato, nel caso che si parta da etilene, è costituito in buona prevalenza da frazioni bollenti nel campo della benzina (secondo un brevetto della I. G. il 70% bolle sotto i 206-208°), contenenti idrocarburi aromatici (60% secondo un altro brevetto), con contemporanea formazione di apprezzabili quantità di catrame (5%) e abbondanti quantità di metano, pur venendo completamente evitata la separazione di carbonio (1, 3).

<sup>(23)</sup> P. SABATIER e A. MAILHE, *Compt. rend.* 147, 106 (1908).

<sup>(24)</sup> J. M. SLOBODIN, *Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem.* 8, 35 (1935) (*Chem. Zentr.* 1936 - I - 3448).

<sup>(25)</sup> G. EGLOFF e C. I. PARRISCH, *Chemistry and Industry* 56, 321 (1937) (*Chem. Zentr.* 1937 - II - 1924).

#### Catalizzatori gassosi (Cfr. Tab. 6).

Alcuni processi si basano sull'adozione di catalizzatori gassosi. Di questi alcuni, per la natura chimica del catalizzatore, potrebbero farsi rientrare in una delle categorie precedenti, ma date le diverse condizioni in cui si opera si è preferito raggrupparli a parte. Oltre ai vapori metallici e metalloidi sono indicati come catalizzatori gassosi l'ossigeno, il cloro, e vari cloruri alchilici.

Secondo un brevetto della STANDARD OIL CO. (4) si ottengono idrocarburi liquidi da gas naturali, o di raffineria o di scissione per riscaldamento di questi a 650°-950° per breve tempo (0,5-1,5 secondi) in presenza di vapori di zinco (o di alluminio); secondo un altro della TEXAS CO. (3) si opera a temperature comprese fra gli stessi limiti, ma per tempi più lunghi (1/2-15 minuti primi) in presenza di vapori di selenio e in presenza di carbone attivo, pomice, terra assorbente, gelo di silice.

Secondo due brevetti di F. EISENSTECKEN (1) si ottiene la trasformazione dell'etilene in idrocarburi liquidi utilizzando l'azione catalitica di piccole quantità di anidride solforosa su rame metallico a temperature di 450°-475°; si avrebbe modo, regolando opportunamente la temperatura di reazione, di orientarsi prevalentemente verso la produzione di benzine oppure di olii.

L'azione di alogenuri alchilici come catalizzatori è probabilmente legata alla loro reattività con le olefine, che è stata riconosciuta fin dal 1879 da LERMONTOFF<sup>(26)</sup>, che ottenne il diisobutilene facendo reagire alla temperatura di 100° isobutilene e ioduro di butile terziario (questo dunque in fase liquida) in parti uguali in presenza di due parti di ossido di calcio (durata della reazione: 20 ore). Recentemente la GENERAL MOTORS (7) ha brevettato un metodo di polimerizzazione delle olefine a basso punto di ebollizione per la trasformazione in benzine e polimeri, per azione catalitica dei vapori di un cloruro alchilico, da introdursi nel gas nella quantità dell'1% in volume, in presenza del catalizzatore solido costituito da allumina sopra gelo di silice come supporto e contenente cloruro di bario e ossido ferrico. La temperatura di lavoro è stabilita in 300-400° per le olefine normali ed un poco più bassa per quelle a catena ramificata.

Un brevetto della UNIVERSAL OIL PRODUCTS (5) consegue la trasformazione in benzine di miscele gassose di idrocarburi (da  $C_1$  a  $C_4$ ) a temperature superiori a 480° e sotto pressioni di 28-70 atmosfere in presenza di 0,1-1% in volume di cloro, di fosgene, di tetracloruro di carbonio o di diversi idrocarburi alogenati.

Piccole quantità di ossigeno, 0,1-5%, in assenza di catalizzatore solido prescrivono invece due processi (2, 6) di cui uno della DU PONT a 400-700°, l'altro della IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES, a 100-400° e sotto pressioni maggiori di 500 atmosfere; il peso molecolare dei prodotti ottenibili sarebbe tanto più basso quanto più alto è il contenuto di ossigeno del gas di partenza (etilene o olefine più elevate).

Mancando fino ad oggi nella letteratura lavori scientifici che illustrino tali processi a catalizzatore gassoso, non è possibile dare un giudizio sulle loro caratteristiche e possibilità.

Sorvoliamo per brevità su altri metodi di polimerizzazione delle olefine, che non riteniamo possano avere applicazione pratica: foto-sintesi, azione di scariche elettriche, azione di particelle  $\alpha$ ; del resto un riassunto dei risultati conseguiti in tal genere di ricerche è stato redatto da EGLOFF<sup>(27)</sup> pochi anni or sono.

#### Processi di polimerizzazione con idrogenazione contemporanea.

Vari metodi descritti sopra sono stati proposti, più o meno modificati, alla polimerizzazione e contemporanea idrogenazione delle olefine, per la produzione diretta di paraffine più elevate.

IPATJEFF e NEMZOW hanno studiato la reazione in assenza di

<sup>(26)</sup> E. LERMONTOFF, *Annalen* 196, 116 (1879).

<sup>(27)</sup> G. EGLOFF, R. E. SCHAAD e C. D. LOWRY, *J. Physic. Chem.* 34, 1617 e 35, 1825 (1931).

TABELLA 4

Processi catalitici a base di allumina, silice, o altre sostanze solide a proprietà adsorbenti.

N°	Autore e Bibliografia	Materie prime	Prodotti	Catalizzatore	Temperatura	Pressione	Osservazioni
1	V. IPATIEFF - <i>Berichte</i> 44, 2978 (1911).	isobutillene	Prodotti di condensazione	$Al_2O_3$	300°-400°	70 atm	500 g forniscono: 70 g p. eb. 23°, 100°; 105 g p. eb. 100°-150°; 55 g 150°-190°; 58 g 190°-215°; 82 g 215°-260°; 55 g 260°-280°; 60 g oltre 280°. Le prime frazioni sono più ricche in idrocarburi non saturi; sono presenti anche polimetileni. Il gas residuo ha la composizione: 10,8% $H_2$ ; 69,6% $C_2H_4$ ; 20,1% $C_2H_6$ .
2	S. LEBEDEW e E. FILONENKO - <i>Berichte</i> , 58, 163 (1925).	isobutillene	polimeri	floridina attivata per calc. a 275°-325°	ordinaria	ordinaria	L'azione della floridina è eguale a quella dell'acido solforico 2/1. Dopo due mesi si forma prevalentemente il dimer, dopo 12 mesi una miscela di più alti polimeri.
3	R. VON WINKLE - <i>J. amer. pharm. Assoc.</i> 17, 544 (1928).	isobutillene	polimeri	floridina attivata	ordinaria	ordinaria	Il prodotto è costituito da di-, tri-, tetra-, penta-, esa- ed eptamero.
4	S. LEBEDEW e G. G. KOBIANSKI - <i>Berichte</i> 53, 103 (1930).	isobutillene	polimeri	floridina attivata	10°	—	SI ottengono due prodotti: un liquido chiaro che veniva assorbito con carbone attivo, e un liquido giallo; entrambi risultarono costituiti da olefine, paraffine ed aromatici. Con butilene -1 conversione del 33%, col -2 anche maggiore. Il gas contiene anche metano.
5	A. MAILHE e RENAUDIE - <i>Compt. rend. Acad. Sciences</i> 191, 265 (1930); <i>Ann. Of. Soc. nat. Combustibles liquides</i> 6, 79 (1931).	etilene, propilene, butilene 1 e 2	oli e catrami costituiti da diversi idrocarburi	gelo di silice	600°-800°	ordinaria	
6	RUHRCHEMIE A. G. - <i>Brev. Intl.</i> 374.422 26/2/1931, 7/7/1932.	etilene ed omologhi	benzine	$Al_2O_3$ eventualmente con $K_2CO_3$	580°, poi 75°	—	
7	I. G. FARBENINDUSTRIE (R. WIEZEL e C. PFANDLER) - <i>Brev. Amer.</i> 1.910.910 6/11/1928, 3/5/1933.	olefine	polimeri liquidi trasformabili per deidrogenazione a 600° in aromatici	gelo di silice, carbone attivo	300°-500°	40 atm	
8	PURE OIL Co. - <i>Brev. Franc.</i> 786.207 27/2/1935, 29/8/1935.	etilene, propilene, butilene o gas di scissione	benzine	terre adsorbenti, gelo di silice, idrosilicati, carbone attivo, bentonite	177°-371°	42-105 atm	
9	TAXACO DIV. Co. - <i>Brev. Can.</i> 342.496 20/3/1933, 19/6/1934.	gas naturali o di raffinazione, previa trasformazione in gas ricchi in olefine a 650-950°	idrocarburi liquidi	mezzi adsorbenti, es. allumina	450°-500°	300-1000 atm	
10	PURE OIL Co. - <i>Brevetto Franc.</i> 786.207 27/2/1935, 29/8/1935.	gas naturali o di raffinazione, previa trasformazione in olefinici a 700°-815° e 10 atm. Le olefine si separano per dissoluzione in olio leggero a 7-35 atm	carburanti	terre adsorbenti e porose	510°-570°	42-70 atm	
11	H. J. WATERMAN, J. J. LANDERSTE e A. J. DE KOK - <i>Rec. Trav. chim. Pays-Bas</i> 53, 1151 (1935) - <i>Trans. Far. Soc.</i> 32, 25 (1936).	isobutillene	idrocarburi olefinici liquidi	$Al_2O_3$ su gelo di silice	40°	—	L'attività del catalizzatore decresce rapidamente; il prodotto è costituito prevalentemente da di-, tri- e tetramero.

(Segue: Tabella 4)

N°	Autore e Bibliografia	Materie prime	Prodotti	Catalizzatore	Temperatura	Pressione	Osservazioni
12	TEXAS Co. (M. HALPERN, W. B. LOGAN, R. E. MANLEY e W. ULLRICH) - <i>Brev. Can.</i> 342.155 28/6/1933, 5/6/1934; <i>Brev. Amer.</i> 2.030.030 30/6/1932, 4/2/1936.	gas naturali o di petrolio o frazioni propano-butano previa deidrogenazione a 600°-950° e 1-14 atm per 1/10-5' gasolina	carburanti antidetonanti e lubrificanti	mezzo adsorbente (allumina, bentonite, montmorillonite) eventualmente mescolato con una sostanza che faciliti la penetrazione del gas	250°-750°	70 atm	Si può diminuire l'attività depollmerizzante del catalizzatore mescolandovi un mezzo inerte (farina fossile).
13	TEXAS Co. - <i>Brev. Amer.</i> 2.034.317 20/6/1932, 17/3/1936.	gas naturali o di petrolio o frazioni propano-butano previa deidrogenazione a 600°-950° e 1-14 atm per 1/10-5' gasolina	carburanti a migliori proprietà antidetonanti	terre adsorbenti	225°-360°	70 atm	Le benzine ottenute sono nuovamente trattate a 28 atm sullo stesso catalizzatore.
14	STANDARD OIL Dev. Co. - <i>Brev. Franc.</i> 806.886 26/5/1936, 28/12/1936.	miscele di olefine isopreniche e normali	polimeri	composti di Al, Sn, Zr su gesso di silice e altri supporti, terre rare da sole o in miscela con $Al_2O_3$ o $ZrO_2$ , Al o Pd metallici su gesso di silice	—	—	Sotto 150° a pressione atmosferica si ottengono prevalentemente polimeri dell'isobutilene (selettività).
15	GRAY PROCESSES CORP. (T. S. KENYON, UNION C. TRUST CO., e T. T. GRAY) - <i>Brev. Amer.</i> 2.034.575 24/7/1934, 1/7/1936.	gas contenenti idrocarburi non saturi e prodotti di scissione	benzine	mezzi adsorbenti	—	ordinaria o fino a 35 atm	In fase vapore e in assenza di ossigeno.
16	H. J. WATERMANN e J. J. LANDERSTEIN - <i>J. Inst. Petr. Technologists</i> 24, 16 (1938).	idrocarburi non saturi	polimeri	allumina	—	—	A differenza che con $AlO_3$ e $BF_3$ non si ha formazione di composti ciclici; il catalizzatore è però assai meno attivo del $AlO_3$ .

catalizzatore e in presenza di allumina o di floridina<sup>(28)</sup>; IPATIEFF e KOMAREWSKI<sup>(29)</sup> ottennero da isobutilene, in presenza di idrogeno, una resa in ottani isomeri del 45-46%, usando un catalizzatore composto di acido fosforico, ferro ridotto ed ossido di nichelio. La UNIVERSAL OIL PRODUCTS Co.<sup>(30)</sup> consegue analoghi risultati con catalizzatore costituito da 70 parti di acido pirofosforico e 30 parti di farina fossile coll'aggiunta di ossido di molibdeno o di cromo, wolframio, nichelio, cobalto, ferro. La temperatura prescritta nei due casi è di 250-300° e la pressione è di 80 atmosfere; ciò malgrado, si richiedono parecchie ore per il completamento della reazione. Gli stessi IPATIEFF e KOMAREWSKI<sup>(29)</sup> hanno realizzato la medesima reazione con l'adozione di un catalizzatore costituito da miscele di alogenuri metallici a forte azione polimerizzante con sostanze idrogenanti (ossido di nichelio, ferro ridotto, ecc.). Analoghi risultati vengono riportati dalla UNIVERSAL OIL<sup>(30)</sup> però con rendimenti inferiori a quelli ottenuti con catalizzatori ad acido fosforico (da isobutilene resa in isotano del 36%). Non mancarono neppure i tentativi di applicare allo stesso scopo i processi di polimerizzazione non catalitici.

In complesso si dedurrebbe che la polimerizzazione e contemporanea idrogenazione non presenti altri vantaggi rispetto alla polimerizzazione semplice e idrogenazione successiva che quello di giungere in una sola operazione al prodotto saturo con lo svantaggio di fornire rese compressive minori. E' prevedibile inoltre che non si ottenga isotano puro, ma miscele di isotano e diisobutilene.

#### Processi non catalitici (Cfr. Tab. 7).

Caratteristiche del tutto analoghe ai processi catalitici metallici presentano i metodi non catalitici di polimerizzazione delle olefine gassose, tanto dal punto di vista delle condizioni di lavoro che dei risultati. Quanto maggiore è la temperatura tanto maggiore è la percentuale di idrocarburi aromatici nel polimerizzato (4, 7, 12) e minore è la resa totale (24); talvolta gli idrocarburi aromatici rappresentano la quasi totalità del prodotto (19) e ciò spiega l'elevato numero di ottano di questo; talvolta invece, secondo IPATIEFF e PINES<sup>(31)</sup>, operando a temperatura più bassa con etilene, non si otterrebbero affatto aromatici e solo poche paraffine. Si può anche partire dalle paraffine e realizzare una contemporanea scissione e polimerizzazione (18, 34, 35); quest'ultima può avvenire in diversi stadi (11, 20, 28) intercalati o no da fasi di scissione e da fasi di separazione del metano e dell'idrogeno o con colonne di frazionamento sotto pressione (26, 29) o per dissoluzione parziale pure sotto pressione in olii fenolici o benzine di scarto (5) o in oli medi o in cresoli (30). Tali processi rientrano già, per il loro carattere, nella categoria dei classici processi di piroschissione, che è sempre accompagnata da reazioni di polimerizzazione ed esula dall'argomento trattato.

Si può concludere che questa categoria di processi è adatta per la trasformazione di idrocarburi paraffinici ed olefinici gassosi in prodotti a numero di ottano elevato ricchi in idrocarburi aromatici, accompagnata però sempre da una certa degradazione in prodotti più leggeri, particolarmente metano.

E' però da tener presente che le benzine ricche in aromatici sono da considerarsi inferiori alle benzine di polimerizzazione sature ad alto numero di ottano.

<sup>(28)</sup> V. N. IPATIEFF e M. S. NEMZOW, *Chem. festen Brennstoffe* 3, 707 (*Chem. Zentr.* 1933 - II - 1627).

<sup>(29)</sup> V. N. IPATIEFF e V. I. KOMAREWSKI, *Brev. Ingl.* 470081 - 7-2-1936 e 8-2-1937, 2-9-1937; *Br. Franc.* 818533 - 8-2-1937, 28-9-1937.

<sup>(30)</sup> UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY, *Brev. Franc.* 821136 - 26-4-1937, 27-11-1937.

<sup>(31)</sup> V. N. IPATIEFF e V. I. KOMAREWSKI, *J. Am. Chem. Soc.* 59, 720 (1937); *Brev. Austr.* 103400, 103401 - 7-4-1937, 31-3-1938.

<sup>(32)</sup> UNIVERSAL OIL PRODUCTS Co., *Brev. Franc.* 820579 - 13-4-1937, 15-11-1937.

<sup>(33)</sup> V. N. IPATIEFF e H. PINES, *Ind. Eng. Chem.* 27, 1364 (1936).

TABELLA 5

Processi catalitici a base di metalli liberi.

N°	Autore e Bibliografia	Materie prime	Prodotti	Catalizzatore	Temperatura	Pressione	Osservazioni
1	I. G. FARBENINDUSTRIE - Brev. Ing. 309.199 28/9/1927, 2/5/1929.	olefine	idrocarburi liquidi	Tubi di ferro o di rame rivestiti di Sn, Zn, Al, Cr	elevata (es. 800°)	—	Con etilene a 800° si ottengono idrocarburi di cui il 70% bolle sotto i 200° e di cui il 60% sono ciclici.
2	Pure Oil Co. - Brev. Franc. 680.038 7/8/1929, 24/4/1930.	etilene, propilene, butilene	carburanti	spugna di Pd o di Pt, leghe suddivise dei metalli dell'8° gruppo, gelo di silice, carbone, ecc.	260°-540°	40-120 atm	
3	I. G. FARBENINDUSTRIE - Brevetto Franc. 35.190 18/4/1928, 17/12/1929, agg. a Brev. Franc. 626.117.	olefine	idrocarburi liquidi	leghe di Au, Ag, Cu, Sn, bronzo di Mn e Cd, tubi di ferro e rame zincati, cromati, stagnati	800°	—	Da 100 g di etilene si ottengono 30 g di liquido di cui il 70% bolle sotto i 200°. Il condensato contiene 5% di catrame (naftalina o antracene presenti) e il gas 45% di metano. Non si separa carbonio.
4	I. G. FARBENINDUSTRIE - Brevetto Ing. 336.234 4/5/1929, 6/11/1930.	olefine ottenute da carboni bituminosi	olefine più elevate aromatiche	silicio libero o sostanze che contengono (es. ferro di silicio)	350°-800°	1-1000 atm	Apparecchio costruito in acciaio al Ni-Cr o Mo-W. Un gas al 14-15% di C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> a 500°-550° e 100 atm fornisce benzolo, toluolo e butilene.
5	Pure Oil Co. - Brev. Amer. 1.910.910 6/11/1926, 3/5/1933.	idrocarburi etilenici	prodotti di condensazione	metalli 8° gruppo in forma di spugna (Pt, Pd)	175°-320°	40-100 atm	Si ha condensazione senza scissione.
6	I. G. FARBENINDUSTRIE - Brevetto Franc. 761.937 5/9/1933, 30/3/1934.	paraffine gassose pre-olefine	carburanti	Ag, Mo, Cr, V o loro composti o leghe Mn-Cu, Zn-Sn o elementi del 4° gruppo, silicuri, carburi, coke, carbone di storta	350°-900°	20-300 atm	
7	Y. KONAKA - Chem. and Ind. (London) 56, (1937) - J. Soc. chem. Ind. Japan Suppl. 39, 447 B; 40, 236 B (1937).	etilene	polimeri	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , gelo di silice con Cu, Co, Ag, loro leghe, U <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ThO <sub>2</sub> e miscele, ottenuti per precipitazione con alcali da soluzioni di nitrati e successiva riduzione con idrogeno (a 350°) in un sol tempo, o in due tempi (a 100° e a 350°)	varia	ordinaria	Gli ossidi metallici attivano l'azione del Co, col quale si ha una reazione fortemente esotermica a 200°-300°. Oltre 800° si ha separazione di carbonio e formazione di CH <sub>4</sub> e H <sub>2</sub> . Le rese sono soddisfacenti anche con Co-Cu; i catalizzatori supportati si avvelenano meno rapidamente dei metalli puri; ancora meglio è la lega Co-Ag. Più alta è la percentuale di Cu o Ag rispetto al Co, più abbondano i polimeri a basso p. eb. Temperatura optimum: 290°.

TABELLA 6

## Processi a catalizzatore gassoso.

N°	Autore e Bibliografia	Materie prime	Prodotti	Catalizzatore	Temperat.	Pressione	Osservazioni
1	F. EISENSTECKEN - <i>Brev. Germ.</i> 588.158 12/6/1927, 14/11/1933; 589.914 12/8/1928 20/12/1933.	etilene e gas che lo contengono	idrocarburi liquidi	piccole quantità di SO <sub>2</sub> in presenza di rame	450°-475°	—	A temperatura alta si ottengono benzine, a temperatura più bassa olii illuminanti; eventualmente si opera in presenza di H <sub>2</sub> .
2	E. I. DU PONT DE NEMOURS (S. LAMBER) - <i>Brev. Amer.</i> 2.000.964 27/1/1933, 14/5/1935; <i>Brev. Ingh.</i> 432.430 26/1/1934, 22/8/1935; <i>Brev. Austr.</i> 16.005/1934 18/1/1934, 9/8/1934.	olefine con meno di 10 atomi di C.	prodotti di polimerizzazione	piccole quantità (0,5-5 %) di ossigeno	400°-700°	—	Eventuale diluizione preventiva del gas con metano o azoto.
3	TEXAS CO. (C. C. TAYLOR) - <i>Brev. Amer.</i> 2.011.385 27/4/1932, 13/8/1936.	gas naturali, di raffinazione, di cokeria contenenti frazioni olefiniche o paraffiniche C <sub>3</sub> , C <sub>4</sub> , C <sub>5</sub> .	idrocarburi liquidi	vapori di selenio in presenza di carbone attivo, poimice, terra adsorbente, gelo di silice	—	—	Preriscaldamento rapido a 650°-950°; quindi permanenza per 1/2-5' nella camera catalitica, senza altro apporto di calore.
4	STANDARD OIL CO. (R. E. BURK) - <i>Brev. Amer.</i> 2.033.878 4/10/1930, 10/3/1936.	idrocarburi gassosi, di raffinazione o di scissione	idrocarburi liquidi	vapori di Zn o Al	500°-950°	—	Durata: 0,5-15".
5	UNIVERSAL OIL PRODUCTS CO. (H. TROFSCH) - <i>Brev. Amer.</i> 2.063.133 30/7/1934, 8/12/1936.	frazioni paraffiniche o olefiniche C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> o gas di piroscissione	benzine	0,1-1 % di O <sub>2</sub> , foscene, o CCl <sub>4</sub> o diversi idrocarburi clorurati	480°-985°	28-70 atm	Minore è l'aggiunta di ossigeno più elevato è il peso molecolare del prodotto (fino solido). Si evita la temperatura critica della decomposizione esplosiva.
6	IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LTD. - <i>Brev. Ingh.</i> 23.709 24/2/1937, 3/7/1937.	etilene	prodotti di polimerizzazione	0,1-5 % di ossigeno	100°-400° (150°-250°)	500 atm (1200-1500)	Le olefine a catena ramificata sono trattate a temperature un poco minori.
7	GENERAL MOTORS CORP. (F. H. GAYNE) - <i>Brev. Amer.</i> 2.068.016 6/3/1933, 19/1/1937.	olefine a basso peso molecolare	benzine e polimeri	1 % di cloruri alchilici in presenza di Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> contenente BaCl <sub>2</sub> e Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> su gelo di silice	300°-400°	—	

TABELLA 7

Processi non catalitici o con catalizzatori non specificati.

N°	Autore e Bibliografia	Materie prime	Prodotti	Temperatura	Pressione	Osservazioni
1	V. IPATIEFF - <i>Berichte</i> 44, 2978 (1911).	etilene	polimeri fra cui l'ottano	300°-400°	70 atm	In presenza di un liquido inerte, come olio minerale (es. olio di paraffina). In atmosfera di CO <sub>2</sub> .
2	N. V. DE BATAAFSCHE PETR. MAATSCHAPPIJ - <i>Brev. Engl.</i> 331.186 18/3/1929, 24/7/1930.	olefine e omologhi	benzine	420°	45 atm	
3	S. W. LEBEDEV e G. G. KOBLIANSKI - <i>Berichte</i> , 63, 103 (1930).	isobuttilene	trisiobuttilene	200°	50 atm	
4	A. MAILHE e RENAUDIE - <i>Compt. rend. Acad. Sciences</i> 192, 561 (1931).	iso- e n. butilene	polimeri liquidi	650°-700°	—	Con 1-butene a 650°-670° trasformazione del 33%, il gas residuo contiene 42% di olefine e 38% di metano, il liquido contiene 21% di aromatici. Con isobuttilene trasformazione del 32%, gas con 42% di olefine e 24% di metano. Le temperature più alte favoriscono la ciclizzazione.
5	STANDARD OIL CO. - <i>Brev. Franc.</i> 740.265 23/11/1932, 1/9/1933.	miscela olefine, CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> da gas naturali o di piroliscione	benzine antidetonanti	370°-650°	35-210 atm	Le olefine si separano dal metano e dall'idrogeno con un solvente stabile (difenile, benzene di scarto) a 7-70 atm e il liquido si sottopone alla polimerizzazione.
6	STANDARD OIL DEV. CO. (P. K. FROLICH) - <i>Brev. Amer.</i> 1.860.681 24/3/1930, 2/8/1932.	gas naturali previa decomposizione catalitica a 450°-700° in olefine e idrogeno. Questo si elimina per reazione catalitica con aria o ossigeno a 200°-450°	idrocarburi liquidi	500°-900°	21 atm	
7	ANGLO PERSIAN OIL CO. LTD. (A. E. DUNSTAN e E. N. HAGUE) - <i>Brev. Franc.</i> 735.470 7/4/1932, 9/11/1932.	gas naturali o di piroliscione deidrogenati ad olefine	idrocarburi liquidi	350°-550° e 700°-850°	28-112 atm	Con le temperature più elevate si ha formazione di aromatici. L'apparecchio è costruito in acciaio speciale che non dà separazione di carbonio.
8	I. S. IWANOW - <i>Chem. J. Ser. A. J. angew. Chem.</i> 6, 103 (1934).	olefine gassose (miscela al 40% di olefine) olefine, anche in miscela con CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , H <sub>2</sub>	prodotti di polimerizzazione a basso p. eb. polimeri	550°-580°	ordharia	In tubo di quarzo.
9	A. E. DUNSTAN, E. N. HAGUE e F. V. WHEELER - <i>Ind. Eng. Chem.</i> 26, 307 (1934).	olefine gassose	lubrificanti	400°	70-120 atm	Si ottengono polimeri che bollono per il 60-70% sotto i 200° e che contengono il 75-80% di non saturi.
10	STANDARD OIL CO. (H. E. BEICHELDER e W. E. KNEPTEL) - <i>Brev. Can.</i> 345.543 24/7/1933, 23/10/1934.	olefine gassose ottenute per deidrogenazione di idrocarburi saturi a 705°-955° e 0-14 atm	polimeri	200°-400°	175-700 atm	Durata del trattamento inferiore a 100 minuti.
11	STANDARD OIL CO. (W. B. PLUMMER) - <i>Brev. Franc.</i> 759.718 9/8/1933, 7/2/1934; <i>Brev. Amer.</i> 1.940.227 24/8/1932, 19/12/1933; 1.941.557 23/8/1932, 2/1/1934; 1.947.300 24/8/1932, 13/2/1934.	gas di piroliscione (20-24% C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , 13-18% C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> e 6-10% di olefine C <sub>4</sub> )	benzine	455°-538°	35-210 atm	Rapido trattamento dopo preriscaldamento a 200°; separazione dei gas e dei prodotti in tre stadi.
12	C. R. WAGNER - <i>Ind. Eng. Chem.</i> 27, 933 (1935).	gas di piroliscione	benzine	524°-539°	40-56 atm	A temperature più elevate si ottengono idrocarburi aromatici.

N°	Autore e Bibliografia	Materie prime	Prodotti	Temperatura	Pressione	Osservazioni
13	K. SMOLNSKI e S. KOWOLEWSKI - <i>Bull. int. Acad. pol. Sci. Lettres Ser. A.</i> 1934, 315.	etilene	combustibili liquidi	400°-450°	34-51 atm	Minore è la pressione più alta deve essere la temperatura; a 400° la reazione si svolge rapidamente e termina in 150 minuti. La resa in olio cresce colla pressione iniziale da 80 a 97%.
14	STANDARD OIL Co. (F. W. SULLIVAN JR.) - <i>Brev. Amer.</i> 2.022.221 25/11/1931, 26/11/1935.	gas provenienti dalla scissione di olii, purificati dal $CH_4$ e $H_2$	benzine antidetonanti	—	—	I gas sono polimerizzati riconducendoli nella zona di scissione assieme all'olio.
15	K. REINHOLD FRISCHBRUSCH - <i>Brev. Engl.</i> 428.475 14/11/1938, 13/8/1935.	propilene, butilene, $C_2H_4$ , propano, butano, $CH_4$ , provenienti dalla scissione di prodotti liquidi	carburanti antidetonanti	—	31,5 atm	
16	STANDARD OIL Co. (R. F. RUTHERFORD) - <i>Brev. Amer.</i> 2.038.086 24/8/1932, 21/4/1936.	olefine gassose	idrocarburi liquidi	390°-677°	35-210 atm	Preriscaldamento dei gas a 260°.
17	STANDARD OIL Co. (R. F. RUTHERFORD, J. K. ROBERTS e M. T. CARPENTER) - <i>Brev. Amer.</i> 2.035.409 17/7/1933, 24/3/1936.	olefine	polimeri	427°-566°	35-210 atm	Le olefine sono sciolte in butano liquido a 10,5-21 atm ed estratte con olio.
18	P. K. FROLICH e E. P. WIERZEWICZ - <i>Ind. Eng. Chem.</i> 87, 1055 (1936).	metano, etano, propano, olii illuminanti, butano	oli illuminanti	650°	48 atm	Contemporanea scissione e polimerizzazione. Rese: 5,8 l di olio per 28,3 mc di propano; separando l'idrogeno e polimerizzando a 400° e 170 atm la resa in olio aumenta.
19	M. B. COKE, H. R. SWANSON e C. R. WAGNER - <i>Refner nat. Gasoline Manufacturer</i> 14, 497 (1936).	gas di scissione di olii pesanti	benzine antidetonanti	485°-523° oppure 618°-705°	36-64 atm oppure 7-11 atm	La reazione si limita ad una conversione del 60-70% raffreddando i gas dopo il trattamento termico. I gas di partenza si arricchiscono di idrocarburi facilmente polimerizzabili con frazionamento a riflusso. Del prodotto liquido 3/4 sono benzine, 1/4 olio combustibile. Col processo a bassa pressione una miscela propilene-butilene dà una resa in polimeri del 180%; le benzine ottenibili da questi hanno n.° di ottano 85-105 e sono costituite quasi interamente da idrocarburi aromatici.
20	C. R. WAGNER e R. C. OSTERSTROM - <i>Brevetto Engl.</i> 451.788 15/2/1935, 10/9/1936; <i>Brev. Can.</i> 360.531 9/2/1935, 15/9/1936.	olefine di piroscissione depurate con solventi da $CH_4$ e $H_2$	carburanti	< 704°	35 atm	Si migliorano i prodotti introducendo insie-me ai gas delle benzine. I gas residui sono ricondotti alla polimerizzazione.
21	PHILIPS PETR. Co. (DELAWARE) - (J. A. GAYNE) - <i>Brev. Amer.</i> 2.054.599 27/8/1934, 15/9/1936; 2.087.540 11/8/1934, 20/7/1937.	gas contenenti olefine	idrocarburi liquidi	371°-538°	35 atm	La miscela di idrocarburi olefinici e saturi viene più volte frazionata e i prodotti puri successivamente scissi e polimerizzati.
22	PURE OIL Co. (R. OSTERSTROM) - <i>Brev. Amer.</i> 2.076.979 20/11/1930, 13/10/1936.	miscela idrocarburi non saturi e olio di scissione leggero	carburanti	149°-375°	35-84 atm	I prodotti gassosi e liquidi si separano in un cilindro pieno di terra assorbente.
23	F. E. FREY - <i>Oil gas J.</i> 35 (1937).	$H_2$ , $C_2H_6$ con piccole quantità di $C_2H_4$	carburanti isoparaffinici ad alto n.° di ottano	varia (0-509°)	elevata	Quanto più alta è la temperatura tanto più alta è la resa in aromatici e più bassa è la resa totale. Gli idrocarburi saturi ad alta temperatura e bassa pressione sono scissi.
24	C. M. RIDGWAY, C. R. WAGNER, H. R. SWANSON - <i>Nat. Petrol. News</i> 28 (1937).	miscela gas di scissione	prodotti di polimerizzazione	565°-650°	4-16 atm	

(Segue: Tabella 7)

N°	Autore e Bibliografia	Materie prime	Prodotti	Temperatura	Pressione	Osservazioni
25	GASOLINE PRODUCTS CO. INC. (P. C. KEITH, JR.) - <i>Brev. Amer.</i> 2.082.680 1/2/1933, 1/6/1937.	$C_2H_6$ , $C_3H_8$ , $C_4H_{10}$ in miscela col 25% di olefine	idrocarburi liquidi	580°-940°	50 atm	Si ottiene una miscela di idrocarburi ad alto p. eb. e a basso p. eb. e olefine che sono nuovamente polimerizzate a temperatura più bassa.
26	PHILIPS PETR. CO. (L. H. FIRCH) - <i>Brev. Amer.</i> 2.072.745 8/10/1934, 2/3/1937.	miscele butano-butilene	benzene antidetonanti	—	—	Dopo un primo trattamento si fraziona il prodotto in colonna a bassa pressione, separando il metano formatosi. Gli idrocarburi più elevati sono sottoposti a una nuova scissione a temperature e pressioni minori, ottenendo così idrocarburi aromatici.
27	I. G. FABRINDUSTRIE - <i>Brev. Franc.</i> 811.991 22/10/1936, 27/4/1937.	idrocarburi	prodotti di scissione o polimerizzazione	elevata	—	Sono usati apparecchi di acciaio al Cr (sino al 25%) con 0,2% di Ni e 0,4-1% di Si. Con butano a 800° si ottengono: olefine elevate (25%), $O_2H_4$ (13%), $H_2$ (10%), $CH_4$ (37%), e idrocarburi saturi (15%). Anche per lunghi tempi di contatto non si deposita carbonio.
28	RUHRCHEMIE A. G. - <i>Brev. Franc.</i> 820.570 13/4/1937, 15/11/1937.	olefine gassose	carburanti	450°-460°	elevata	Col procedere della reazione si aumenta la temperatura o si fa diminuire il volume o l'una e l'altro insieme. P. es. con un processo in tre stadi, nel primo si trasforma il 60-70%, poi ancora il 50-60% del residuo e nel terzo tutta l'olefina rimasta.
29	UNIVERSAL OIL PRODUCTS CO. - <i>Brev. Franc.</i> 817.493 8/2/1937, 3/9/1937.	idrocarburi con 3-4 atomi di C.	benzine ad alto n.° di ottano	525°-550°	25-100 atm	I gas residui, dopo separazione dell'idrogeno e dell'etilene, rientrano in ciclo.
30	PURE OIL CO. (C. R. WAGNER) - <i>Brev. Amer.</i> 2.088.887 29/2/1932, 3/8/1937.	gas di scissione con contenuto in olefine superiore del 15,25%	prodotti di polimerizzazione	360°-540°	12-100 atm	I gas sono prima lavati con gasolio o cresolo che non sciolgono il metano e l'idrogeno; quindi gli idrocarburi disciolti sono estratti per ebollizione e polimerizzati.
31	PURE OIL CO. (C. R. WAGNER) - <i>Brev. Amer.</i> 2.088.822 10/10/1932; 2.088.856 5/11/1931; 2.088.854 11/4/1929, tutti 3/8/1937.	idrocarburi non saturi	prodotti di polimerizzazione	470°-510°	21-140 atm	Dopo il riscaldamento i gas sono portati a più alta temperatura per effetto della reazione esotermica di polimerizzazione e sono quindi raffreddati per spruzzamento con olio freddo.
32	I. G. FABRINDUSTRIE - <i>Brev. Franc.</i> 814.057 17/9/1936, 14/6/1937; <i>Brev. Engl.</i> 463.328 3/9/1935, 22/4/1937.	olefine ottenute per deidrogenazione di paraffine a temp. alta	carburanti antidetonanti	< 20°	20-950 atm	Recipienti di reazione di acciai al cromo o al silicio.
33	TEXAS CO. (V. M. STRATFORD) - <i>Brev. Can.</i> 368.087 3/7/1934, 26/1/1937.	olefine ottenute per deidrogenazione di paraffine a 650°-930° e oltre 35 atm	idrocarburi liquidi	370°-540°	—	Riscaldamento per lungo tempo.
34	POLYMERISATION PROCESS CORP. (G. L. EATON) - <i>Brev. Amer.</i> 2.102.947 27/3/1934, 21/12/1937.	idrocarburi paraffinici	polimeri	540°-815° poi 370°-650°	35 atm	Gli idrocarburi paraffinici sono scissi nella prima fase a temperatura alta e le olefine così ottenute sono poi polimerizzate a temperatura più bassa.
35	UNIVERSAL OIL PRODUCTS CO. - <i>Brev. Franc.</i> 824.925 29/7/1937, 18/2/1938.	idrocarburi gassosi	prodotti liquidi	482°-872° poi 260°-650°	normale o elevata	La prima fase è quella di scissione, la seconda, a temperatura più bassa è quella di polimerizzazione. I gas residui rientrano in ciclo.

### III. - PROCEDIMENTO ALL'ACIDO CLORIDRICO.

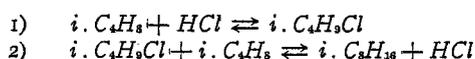
Abbiamo visto che il problema della fabbricazione di carburanti centotannici si riconduce alla dimerizzazione dell'isobutilene, da condurre selettivamente nel caso della presenza di altre olefine, o alla alchilazione dell'isobutano con isobutilene. La polimerizzazione non selettiva porta a prodotti a numero di ottano compreso tra 80 e 95 che richiedono aggiunte di Ethylfluid per essere portati a 100. Tale aggiunta non è scevra di inconvenienti, dovuti alla tossicità ed alle azioni corrosive degli antidetonanti. La polimerizzazione dell'isobutilene è stata oggetto di numerose nostre ricerche, sulle quali, come si è detto, abbiamo già in parte riferito in altra sede <sup>(43)</sup>.

Il nostro procedimento si basa sull'impiego di un catalizzatore acido gassoso in presenza di un catalizzatore solido. Esso si è orientato verso l'impiego di acido cloridrico che offre notevoli vantaggi dal punto di vista della selettività.

Già COFFIN, SUTHERLAND e MAAS <sup>(35)</sup> stabilirono che l'affinità di tale acido rispetto alle isoolefine è assai maggiore di quella per le olefine a catena normale; recentemente anzi Mc MILLAN <sup>(36)</sup> ha basato un metodo di determinazione quantitativa dell'isobutilene in presenza di olefine normali e di diolefine, per reazione con acido cloridrico secco a bassa temperatura.

Inoltre, secondo un brevetto della I. G. <sup>(37)</sup>, sarebbe possibile effettuare la separazione delle olefine terziarie dai gas di piroschissione e naturali attraverso la formazione degli alogenuri terziari alchilici, per addizione di HCl a 50-120° in presenza di alogenuri di Ba o Mg. Nessuno però aveva adottato l'acido cloridrico come catalizzatore per la polimerizzazione selettiva allo stato gassoso.

Lo studio termodinamico della dimerizzazione dell'isobutilene a diisobutilene per azione catalitica di acido cloridrico in fase gassosa può essere impostato nell'ipotesi che la reazione si svolga attraverso le fasi successive,



ossia attraverso la formazione di cloruro di isobutilene terziario. I valori delle costanti di equilibrio delle reazioni 1) e 2) sono:

$$K_{p_1} = \frac{P_{i. C_4H_9Cl} \cdot P_{HCl}}{P_{i. C_4H_8} \cdot P_{HCl}} \quad K_{p_2} = \frac{P_{i. C_4H_9Cl} \cdot P_{i. C_4H_8}}{P_{i. C_8H_{18}} \cdot P_{HCl}}$$

Per la prima costante KRISTIAKOWSKY e STAUFFER <sup>(38)</sup> hanno trovato:

$$\lg K_{p_1} = - \frac{17100}{4.57 T} + 7.89$$

<sup>(34)</sup> G. NATTA e M. BACCAREDDA: « La sintesi dell'isottano dal gas di acqua » - *Atti X Congr. internaz. di Chim.* (Roma 1938); *Brev. Ital.* 360585 - 26-3-1938, 27-6-1938.

<sup>(35)</sup> C. C. COFFIN, H. S. SUTHERLAND e O. MAASS, *Canad. J. Res.* 2, 267 (*Chem. Zentr.* 1930 - II - 2250).

C. C. COFFIN e O. MAASS, *Canad. J. Res.* 3, 526 (*Chem. Zentr.* 1931 - I - 2430).

<sup>(36)</sup> N. A. Mc. MILLAN, *Ind. Eng. Chem., anal. Ed.* 9, 511 (1937).

<sup>(37)</sup> I. G. FARBENINDUSTRIE A.K.T. GES., *Brev. Ingl.* 473501 - 27-7-1936 - 11-11-1937.

<sup>(38)</sup> G. B. KRISTIAKOWSKY e C. H. STAUFFER, *J. Am. Chem. Soc.* 59, 165 (1937).

Da essa risulta che, a temperature non troppo superiori a 200°, l'equilibrio della reazione 1) è notevolmente spostato verso destra, cioè verso la formazione di cloruro di isobutilene terziario.

La costante  $K_{p_2}$  non è nota. Possiamo determinarla considerando che tale equilibrio è concatenato alla reazione 1) e alla reazione globale di dimerizzazione:



la cui costante di equilibrio risulta:

$$K_{p_3} = K_{p_1} \cdot K_{p_2}$$

Introducendo per  $K_{p_3}$  il valore dato da PARKS e TODD:

$$\lg K_{p_3} = - \frac{17.920}{4.57 T} + 9.24$$

si ottiene:

$$\lg K_{p_2} = - \frac{820}{4.57 T} + 1.35$$

Per temperature inferiori a 200° i valori di  $K_{p_2}$  sono minori di 10; quindi anche la reazione 2) dimostra a tale temperatura una certa tendenza a procedere da sinistra a destra. L'acido cloridrico che così si rigenera viene sottratto dalla reazione favorendo l'ulteriore procedere della 2). Appare quindi evidente la funzione dell'acido cloridrico nella catalisi di polimerizzazione dell'isobutilene.

In pratica è risultato necessario l'ausilio di un secondo catalizzatore, onde realizzare con sufficiente velocità le tre reazioni considerate.

Per quanto riguarda la prima reazione, ossia la preparazione del cloruro di isobutilene, vi sono diversi lavori nella letteratura.

J. P. WIBAUT <sup>(39)</sup> e un brevetto della DU PONT <sup>(40)</sup> prescrivono catalizzatori costituiti da alogenuri, ossia alogenuri, ossidi ed idrossidi di Bi, Sb, V, Mb, Ta su supporti inerti come asbesto, farina fossile, carbonio attivo, pomice. La CARBIDE CARBON Co. impiega cloruro di alluminio anidro <sup>(41)</sup>; WEBER, SCHRODER e WIEDBRAUCH <sup>(42)</sup> composti di ferro capaci di dare, in presenza di acido cloridrico, cloruro ferrico, allo stato solido, o di soluzione o di sospensione in idrocarburi o in nitrobenzolo; DOBRIANSKY e NEMZOW <sup>(43)</sup> cloruro di bismuto; il già citato brevetto della I. G., alogenuri di Ba e Mg. Un brevetto della DOW CHEMICAL Co. <sup>(44)</sup> si riferisce alla preparazione di butilcloruro terziario per isomerizzazione di cloruro di isobutilene, dissociando questo a temperature superiori a 200° su allumina, cloruri di torio e di metalli alcalino-terrosi e quindi raffreddando la miscela di acido cloridrico ed isobutilene sotto i 150° in

<sup>(39)</sup> J. P. WIBAUT, *Brev. Ingl.* 209722 - 19-12-1923, 5-3-1924; *Brev. Franc.* 574800 - 20-12-1923, 18-7-1924.

<sup>(40)</sup> E. I. DU PONT DE NEMOURS, *Brev. Amer.* 2097750 - 21-2-1931, 2-11-1937.

<sup>(41)</sup> CARBIDE E CARBON CHEMICAL CORP., *Brev. Amer.* 1560625 - 18-7-1924, 10-11-1925.

<sup>(42)</sup> TH. GOLDSCHMIDT A. G. - J. WEBER, H. SCHRODER e E. WIEDBRAUCH - *Brev. Ingl.* 235547 - 26-5-1925, 6-8-1926; *Brev. Franc.* 599595 - 26-5-1925, 15-1-1926; *Brev. Can.* 258816 - 9-6-1925, 9-3-1926.

<sup>(43)</sup> A. F. DOBRIANSKY e M. NEMZOW, *Petroleumind.* 15, 472 (*Chem. Zentr.* 1931 - I - 1999).

<sup>(44)</sup> DOW CHEMICAL Co. (H. S. NUTTIG, E. C. BRITTOU, M. E. MUSCHER e P. S. PETRIE) - *Brev. Amer.* 1993719 - 27-1-1933, 5-3-1935.

presenza di allumina, caolino, gelo di silice, alogenuri (o di catalizzatori meno attivi quali carbonio, rame, nichel-cromo, ferro, acciaio). Si tratta però di metodi che tendono unicamente alla preparazione dei cloruri alchilici e che operano per forti concentrazioni di acido cloridrico e che perciò non hanno nulla a che fare col sistema di polimerizzazione catalitica di cui parleremo.

Le nostre ricerche sono state effettuate operando a temperature praticamente costanti per poter determinare l'influenza di questa sulle velocità pratiche di reazione. A tale scopo il catalizzatore solido veniva mantenuto in un tubo verticale avvolto dai vapori di un liquido puro e perciò condensantisi a temperatura costante. Dato l'alto coefficiente di trasmissione tra vapore condensante o liquido bollente a pressione costante e parete e dato il piccolo diametro del tubo catalitico si può ritenere che la temperatura, malgrado l'elevato calore di reazione, si mantenesse sufficientemente costante tenuto conto anche che il gas, prima di venire a contatto del catalizzatore, doveva attraversare una lunga zona di preriscaldamento.

Il catalizzatore gassoso veniva aggiunto all'isobutilene per gorgogliamento di questo in una soluzione di acido cloridrico mantenuta a concentrazione e temperatura costante, ed era controllato nel gas per titolazione. La miscela gassosa veniva poi essiccata per passaggio attraverso una torre a cloruro di calcio.

A scopo analitico i prodotti della reazione venivano completamente condensati per raffreddamento con neve carbonica e i diversi componenti determinati per rettifica. Il tenore in cloruri alchilici, espresso come cloruro di isobutile, è stato più esattamente calcolato dalla quantità di acido cloridrico fissato.

Per rettificazione in colonna con elevato riflusso si è potuto non solo separare completamente la frazione isottonica, ma anche scindere la miscela dei due isomeri 2-4-4- $\alpha$ -trimetilpentene e 2-4-4- $\beta$ -trimetilpentene bollenti rispettivamente a 101°,2 e a 104°,5.

Tra i numerosi catalizzatori solidi esaminati, l'allumina ha fornito i migliori risultati.

Vengono qui riportati i risultati di prove eseguite con allumina Blanc; ma anche altri tipi di allumina, come pure caolino, bentonite, ecc., sono risultati ugualmente applicabili. Il vantaggio dell'allumina rispetto ad altre sostanze, come catalizzatore cooperante con l'acido cloridrico, risulta non solo dalla notevole attività ma anche dalla sua completa e perfetta rigenerabilità per semplice riscaldamento all'aria a 400°-450°.

Allo scopo di determinare l'influenza dei vari fattori (concentrazione del catalizzatore gassoso, temperatura, tempo di contatto) sullo svolgimento della reazione, vennero eseguite serie di esperienze sistematiche, i cui risultati sono riportati nelle tabelle 8 e 9. Le prove furono eseguite su isobutilene greggio preparato per disidratazione catalitica dell'alcool isobutilico (titolo 96-98%).

A causa della esotermicità della reazione di formazione del dimero (circa 13.000 calorie per gr.molecola di isobutilene) la temperatura non risultava in ogni punto del catalizzatore esattamente eguale a quella di ebollizione del liquido termostatico, ma spesso leggermente

al disopra; le temperature indicate corrispondono a quelle medie della parte centrale del catalizzatore.

I tempi di contatto vengono convenzionalmente espressi dal rapporto tra il volume apparente del catalizzatore solido e il volume che occuperebbe il gas che lo attraversa in un secondo qualora venisse misurato nelle condizioni ambiente 20° e 750 mm.

La tabella 8 riporta i risultati forniti dalle prove eseguite con un tempo di contatto convenzionale costante (eguale a 5,4'').

Per diverse concentrazioni iniziali del catalizzatore gassoso e per diverse temperature medie di funzionamento, sono riportate, espresse percentualmente, la composizione del prodotto, e la resa di trasformazione (isobutilene trasformato rispetto a quello impiegato) ad ogni passaggio sul catalizzatore.

TABELLA 8

Prove di polimerizzazione dell'isobutilene.  
(Tempo di contatto convenzionale = 5'',4).

H Cl nel gas (% in vol.)	0.14	0.38	0.85	2.70	6.20	11.00
Composizione del prodotto Resa di trasformaz.	Temperatura	150°				
	% C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	57.6				
	% C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	40.5				
	% C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl	1.9				
		26.9				
Composizione del prodotto Resa di trasformaz.	Temperatura	170°	170°	170°		
	% C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	71.2	68.4	64.6		
	% C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	26.7	28.2	29.0		
	% C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl	2.1	3.4	6.4		
		28.2	35.0	43.0		
Composizione del prodotto Resa di trasformaz.	Temperatura	190°	190°	190°	190°	190°
	% C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	77.1	75.3	73.5	76.1	68.3
	% C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	22.6	23.4	24.8	16.6	19.2
	% C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl	0.3	1.3	1.7	7.3	12.5
		19.0	31.5	38.0	48.0	55.0
Composizione del prodotto Resa di trasformaz.	Temperatura		210°	210°		
	% C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>		78.3	74.5	76.2	
	% C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>		21.2	23.4	22.6	
	% C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl		0.5	2.1	1.2	
			19.6	21.5	28.2	

TABELLA 9

(Contenuto iniziale in HCl del gas 0.85%, temper. t = 190°).

Tempo di contatto (")	2'',6	4'',0	5'',4	8'',0	10'',8	
HCl nel gas (% in volume) Composizione del prodotto Resa di trasformaz.	0.38		0.38		0.38	
	% C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	78.6		75.3		70.1
	% C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	20.4		23.4		28.0
	% C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl	1.0		1.3		1.9
			31.5		36.0	
HCl nel gas (% in volume) Composizione del prodotto Resa di trasformaz.	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	
	% C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	86.4	79.2	73.5	70.1	65.7
	% C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	13.5	20.0	24.8	27.2	30.5
	% C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl	0.1	0.8	1.7	2.7	3.8
		29.8	32.5	38.0	39.0	40.5

Dall'esame dei valori si nota come le rese di trasformazione ad ogni passaggio, già elevate per percentuali assai basse di catalizzatore gassoso, aumentano con l'au-

mentare di queste: viceversa il contenuto in diisobutilene del prodotto diminuisce coll'aumentare della percentuale di acido cloridrico, per le maggiori quantità di cloruro di isobutile che si formano.

Per i tempi di contatto da noi adottati le rese di trasformazione crescono in un primo tempo colla temperatura, raggiungono quindi un massimo intorno a 180-200° per poi decrescere rapidamente per temperature maggiori. Col diminuire del tempo di contatto aumenta naturalmente la temperatura alla quale si ha la massima resa e ciò in relazione con le rispettive influenze contrastanti del fattore cinetico e di quello termodinamico.

In presenza di sufficienti quantità di catalizzatore gassoso le percentuali in diisobutilene, già con tempo di contatto di circa 5", raggiungono nel gas di sintesi valori superiori a quelli deducibili dai valori della costante di equilibrio, dati da PARKS e TODD, il che dimostra che i valori di detta costante sono in realtà inferiori a quelli indicati da detti autori.

La temperatura ha anche influenza sulla composizione del prodotto; coll'aumentare di essa diminuisce, come è logico, la percentuale in polimeri superiori. La percentuale in diisobutilene lavorando a temperature sufficientemente alte e con concentrazioni in acido cloridrico sufficientemente basse può superare l'85% del polimerizzato pur restando la resa di trasformazione notevole.

Ciò risulta dalla tabella 9, dove sono similmente riportati i risultati delle esperienze condotte con diverse concentrazioni di acido cloridrico nel gas, alla temperatura di 190°, con diversi tempi di contatto convenzionali.

Si nota come, a partire da un certo limite, tanto più basso quanto più alta è la concentrazione dell'acido cloridrico, le rese di trasformazione crescano poco col crescere dei tempi di contatto. Pure col crescere dei tempi di contatto aumentano i contenuti di polimeri e di cloruro di isobutile del prodotto e diminuisce quindi il contenuto relativo di diisobutilene.

Risulta perciò possibile, lavorando a temperature di circa 200° e con tempi di contatto e percentuali di acido cloridrico sufficientemente basse, realizzare la dimerizzazione dell'isobutilene, con rendimenti superiori all'80% dell'isobutilene trasformato.

Le piccole quantità di cloruro di isobutile che si formano, dalle quali si può facilmente depurare il prodotto per distillazione frazionata, possono rientrare in ciclo. Infatti il cloruro di isobutile è capace, in presenza di allumina-silice, secondo un brevetto della GENERAL MOTORS CORP. (45) di catalizzare la dimerizzazione dell'isobutilene, sebbene meno attivamente dell'acido cloridrico. Ciò risulta dalla seguente tabella, che illustra due prove da noi eseguite nelle medesime condizioni, l'una con cloruro di isobutile, l'altra con acido cloridrico e sempre con allumina Blanc come catalizzatore solido. La stessa resa che si ha con l'8,7% di cloruro di isobutile la si ottiene con lo stesso tempo di contatto con 0,85% di acido cloridrico, il che dimostra che questo è il vero agente catalitico.

Gli stessi dati dimostrano come non sia conveniente, dal punto di vista delle rese, la sostituzione dell'acido cloridrico con cloruro di isobutile, almeno utilizzando l'allumina come catalizzatore solido. Quanto alla durata del

TABELLA 10

Confronto tra i catalizzatori acido cloridrico e cloruro di isobutile.

Temper.	Catalizz.	Tempo di contatto	% iniz. in volume del catalizz. gassoso	% cloruro di isobutile decomposto	Rese di trasformazione
190°	$C_4H_9Cl$	5",4	8.7	93	38.5
190°	$HCl$	5",4	8.7	—	55.0
190°	$HCl$	5",4	0.85	—	38.0

catalizzatore solido, prove effettuate dal prof. ROBERTI nel laboratorio chimico dell'AGIP, dove il nostro procedimento è stato sottoposto a prove di confronto con gli altri, hanno dimostrato che il catalizzatore proposto dalla GEN. MOTORS (allumina precipitata su gelo di silice) si dimostra molto attivo all'inizio del funzionamento. Ma si avvelena assai rapidamente e non è suscettibile di essere rigenerato per semplice calcinazione all'aria.

Il nostro studio sulla dimerizzazione dell'isobutilene con acido cloridrico è stato completato con l'esame del polimerizzato ottenuto. In esso, come si è detto, non furono riscontrate, oltre al cloruro di isobutile ed ai due 2-4-4-trimetilpenteni, altre frazioni distillabili senza decomposizione a temperatura ordinaria. Il residuo, sottoposto a distillazione sotto vuoto (60 mm Hg), passò per oltre il 95% al disotto di 90°, dimostrando di essere costituito quasi esclusivamente da trimeri dell'isobutilene (p. eb. sotto 20 mm Hg: 71-72°). A differenza di molti altri processi quello descritto non porta dunque alla formazione di quantità apprezzabili di tetramero o di polimeri superiori.

Ciò risulta di notevole importanza in quanto che il triisobutilene è trasformabile con facilità in dimero e monomero. Secondo LEBEDEV e KOBLIANSKY (46) anche i polimeri superiori dell'isobutilene, quali il tetramero e il pentamero, sono decomponibili rispettivamente in dimero e monomero e in trimero, dimero e monomero. Secondo LEBEDEV e LIWSCHITZ (47) il trimero è decomponibile su florida già a 50°, fornendo per il 99% una miscela equimolecolare di dimero e monomero; a 180-190° secondo gli stessi autori si otterrebbe un prodotto di decomposizione, costituito per il 27,1% da monomero, per il 65,6% da dimero, per il 5,4% da tetramero, per l'1,8% da idrocarburi superiori, oltre al 0,1% di isobutano. E' probabile che alle temperature adottate tali reazioni siano però assai lente.

Noi abbiamo eseguito alcune prove di decomposizione del triisobutilene in fase gassosa usando come catalizzatore della bentonite attivata per calcinazione. Tali prove hanno dimostrato che è possibile trasformare con rese quasi quantitative sul trasformato e con elevate rese di trasformazione il triisobutilene in dimero e monomero in quantità equimolecolari, operando a temperature più elevate di quelle indicate dai precedenti autori.

Alla temperatura di 275° e con un tempo di contatto iniziale per i vapori del trimero di 83" si ottenne una trasformazione del trimero per il 61,5% in dimero e mono-

(46) S. W. LEBEDEV e G. G. KOBLIANSKY, *Berichte* 63, 1432 (1930).

(47) S. W. LEBEDEV e I. A. LIWSCHITZ, *Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem.* 4, 13 (*Chem. Zentr.* 1934 - II - 3741).

(45) Vedi tabella 6.

mero, mentre il 34,5 rimase inalterato e meno del 4% risultò a più elevato punto di ebollizione.

Altre prove vennero dedicate allo studio della polimerizzazione, col metodo descritto, di altre olefine gassose, a catena normale, delle loro miscele, e delle miscele equimolecolari isobutilene-isobutano.

Nell'intervallo di temperatura compreso nei limiti sperimentati (150°-220°) tanto l'etilene, che il propilene e i butilene a catena normale non dimostrarono praticamente alcuna tendenza alla polimerizzazione. In tali condizioni quindi il metodo può essere considerato completamente selettivo.

Nel medesimo campo di temperatura miscele di diversa composizione propilene-isobutilene fornirono minori rese di trasformazione dell'isobutilene puro, a parità di altre condizioni. La composizione del prodotto invece risultò sempre praticamente identica a quella ottenuta, alla medesima temperatura, alimentando con isobutilene puro. Se ci si riferisce non al gas totale di alimentazione, ma all'isobutilene presente in esso, si ottengono in pratica rese di trasformazione che non variano molto col variare della composizione del gas di alimentazione purchè si operi a temperature tanto più basse, quanto maggiore è la percentuale di propilene nel gas.

Ciò risulta dal raffronto della tabella 8, col seguente prospetto, che riporta le rese di trasformazione per ogni passaggio riferite all'isobutilene introdotto, ottenute a tre diverse temperature, col 0,85% di  $HCl$  nel gas e con un tempo di contatto convenzionale di 5,4", partendo da miscele gassose al 50% di isobutilene e al 50% di propilene:

125°	142°	162°
29,6%	32,2%	15,0%

Altre prove vennero condotte con la miscela di olefine ottenuta per disidratazione catalitica della frazione 80-115° degli alcoli superiori, sottoprodotto della sintesi del metanolo con catalizzatori alcalinizzati. Tale miscela risultò costituita per circa il 70% di isobutilene e per il 30% da propilene e alla temperatura di 170° e in condizioni analoghe di concentrazione di catalizzatore gassoso e di tempi di contatto delle prove riportate sopra fornì una resa di trasformazione del 36,4% per il primo passaggio.

Risulta in definitiva che il propilene si comporta in tali condizioni come gas inerte, non prendendo parte alla reazione e solo abbassando la pressione parziale dell'isobutilene.

Si è infine passati allo studio del comportamento del metodo descritto riguardo alle miscele isobutilene-isobutano. Tali miscele venivano preparate per passaggio di isobutilene, in presenza di eccesso di idrogeno, a pressione ordinaria, su catalizzatore costituito  $NiO-CuO$ , ottenuti per precipitazione con idrato sodico. La miscela di idrocarburi, separata dall'idrogeno per condensazione, veniva poi eventualmente corretta con isobutilene fino alla composizione desiderata.

Il seguente prospetto indica le rese di trasformazione ottenute con una miscela isobutilene 53%-isobutano 47% a diverse temperature, con una concentrazione di catalizzatore gassoso del 0,85% in volume e con un tempo di contatto di 10,8"

187°	205°	215°
20,8%	16,0%	11,4%

Come si vede, anche a temperature elevate le rese di trasformazione sono notevoli, se pur minori di quelle ottenibili, in analoghe condizioni, con solo isobutilene. Il procedimento proposto si dimostra pertanto attivo, oltre che nella dimerizzazione dell'isobutilene, anche nella reazione di alchilazione isobutilene-isobutano. Il fatto che l'isobutano prenda parte alla reazione è confermato dalla presenza di idrocarburi saturi del prodotto ottenuto.

Il metodo all'acido cloridrico risulta quindi applicabile anche nella utilizzazione diretta della frazione iso- $C_4$  dei gas di piroschissione, senza che sia necessaria una preventiva deidrogenazione dell'isobutano a isobutilene che, data la elevata temperatura richiesta per la sua realizzazione, non avviene senza una contemporanea parziale crackizzazione dell'isobutano stesso.

#### IV. - CONCLUSIONI.

Il procedimento all'acido cloridrico qui descritto di polimerizzazione selettiva e di alchilazione dell'isobutilene con isobutano, confrontato con gli altri procedimenti, presenta le seguenti caratteristiche:

I) Consente la polimerizzazione perfettamente selettiva dell'isobutilene anche in presenza di altre olefine a temperature relativamente basse e a pressione ordinaria.

II) La polimerizzazione porta alla formazione di 2-4-4- $\alpha$ -trimetilpentene e di 2-4-4- $\beta$ -trimetilpentene (isoteni), con altre rese (anche oltre l'85% dell'isobutilene trasformato) rispetto ai polimeri superiori. Questi ultimi sono costituiti quasi esclusivamente da triisobutileni, trasformabili con rese praticamente quantitative in diisobutilene ed isobutilene. La resa totale del processo, rimettendo in ciclo l'isobutilene non trasformato, i polimeri superiori ed il cloruro di isobutilene, risulta pertanto praticamente quantitativa qualora si parta da isobutilene puro.

III) Il catalizzatore gassoso può essere impiegato in modeste concentrazioni (sotto 1% in volume rispetto all'isobutilene) e può essere recuperato totalmente, in parte come acido cloridrico, in parte come cloruro di isobutilene, riutilizzabili entrambi come catalizzatori nello stesso processo.

Operando con gas preessiccati a pressione ordinaria non si hanno preoccupazioni per la costruzione dell'apparecchio resistente alla azione dell'acido cloridrico gassoso.

IV) Il catalizzatore solido (allumina) presenta notevole attività e può essere facilmente e perfettamente rigenerato un numero notevole di volte.

V) Tale procedimento può essere applicato per la sua selettività e per la possibilità di lavorare a temperature basse (e quindi in condizioni in cui l'equilibrio è favorevole pure per pressioni parziali basse dell'isobutilene) anche a miscele gassose contenenti isobutilene in presenza di altri idrocarburi.

Istituto di Chimica Industriale del R. Politecnico, Milano, aprile 1939-XVII.

G. NATTA e M. BACCAREDDA