



MINISTERO DELL'INDUSTRIA  
E DEL COMMERCIO

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI  
per Invenzioni, Modelli e Marchi

27  
BREVETTO PER INVENZIONE  
INDUSTRIALE 406422

— classe

XXIV

A 29

Giulio Natta e Dante Pagani a Milano

*Ddp: 27 febbraio 1943; Dcs: 23 novembre 1943*

**Procedimento continuo per la estrazione da miscele liquide dei loro componenti più solubili mediante l'azione di solventi e di un riflusso liquido costituito dagli stessi componenti più solubili**

È noto come in molti casi mediante un solvente selettivo sia possibile estrarre da una miscela liquida uno o più componenti solubili nel solvente selettivo separandoli dagli altri componenti non solubili. Molti procedimenti industriali applicano questo metodo. Vi sono però dei casi nei quali le grandi analogie nelle proprietà fisiche e chimiche dei componenti della miscela non consentono di trovare dei solventi la cui selettività sia tale da permettere di effettuare in una unica operazione una separazione completa. Allora con i procedimenti sinora noti, anche conducendo la separazione in modo continuo ed operando in controcorrente, il solvente scioglie, oltre che il componente che si vuole estrarre, anche una certa frazione degli altri componenti della miscela ed in proporzione tanto maggiore quanto più grande è la loro solubilità, tenuto conto della eventuale azione legante delle sostanze da estrarre. Non risulta così possibile in molti casi di ottenere i componenti estratti allo stato puro, ma essi sono sempre più o meno inquinati dagli altri componenti inizialmente presenti nella miscela.

Questi inconvenienti si accentuano qualora le analogie tra i diversi componenti della miscela siano tali, che con i comuni procedimenti non è più possibile una buona separazione, ma si ha solo un parziale arricchimento, dipendente dall'equilibrio fisico di ripartizione dei componenti del sistema. Un caso di questo genere si verifica ad esempio qualora si vogliano separare mediante solventi i componenti alifatici da quelli aromatici, oppure i componenti a catena normale da quelli a catena ramificata di una benzina o di un olio medio.

Il procedimento, oggetto del presente trovato, consente di effettuare tale separazione in modo praticamente completo ed in un unico apparecchio

di estrazione a funzionamento continuo; comprendente ad esempio una colonna di frazionamento contenente un materiale di riempimento ad elevata superficie (piatti alternati, anelli Raschig, e simili). Essa in condizioni di regime risulta riempita dei liquidi da separare e dal solvente che la attraversano nel seguente modo:

Il solvente, eventualmente presaturato con i componenti meno solubili, nel caso che abbia una densità più elevata della miscela liquida da separare, scende dall'alto; la miscela da frazionare entra ad un'altezza intermedia a seconda della composizione e dell'effetto desiderato (ad esempio a metà), la soluzione nel solvente esce dal basso e pure dal basso viene introdotto un riflusso del componente (o dei componenti) più solubile. Tale riflusso in condizioni di regime può essere ricavato dalla separazione del soluto dal solvente della stessa soluzione estratta alla base della colonna. La miscela dalla quale sono stati estratti il componente od i componenti più solubili esce in tal caso dall'alto della colonna.

Invece di una colonna verticale è possibile anche usare altri tipi di apparecchi di estrazione, ad esempio un lungo recipiente orizzontale munito di diaframmi che viene fatto percorrere in controcorrente dalle due fasi liquide e precisamente in modo che il solvente venga introdotto ad una estremità e la soluzione venga estratta dall'altra estremità, che da quest'ultima venga introdotto il riflusso ed in una posizione intermedia la miscela da frazionare. I diaframmi hanno lo scopo di aumentare la velocità relativa delle due fasi liquide nella loro superficie di separazione.

Questo procedimento differisce da quelli già noti di estrazione di liquidi, perché in questi manca il riflusso, e da quello del brev. it. n. 364722, per-

ché in quest'ultimo si fraziona una miscela gasosa e non una miscela di liquidi.

Il presente procedimento applicato ad esempio ad una miscela binaria di normaleptano e di isotano, usando come solvente metanolo consente di separare i due idrocarburi tra di loro. Tale sorprendente risultato non è dovuto tanto alla selettività del solvente, che è limitata, quanto all'azione del riflusso di isotano introdotto dal basso della colonna che, sciogliendosi nel solvente man mano che sale nella colonna, estrae dalla soluzione il normale eptano in essa trattenuto.

Naturalmente occorre con tale procedimento introdurre dall'alto della colonna una quantità di solvente eguale a quella che occorrerebbe per disciogliere l'isotano contenuto nella miscela più la quantità di isotano che ritorna in colonna sotto forma di riflusso. La separazione risulterà tanto migliore, fino a risultare anche quantitativa, quanto maggiore è il riflusso, più alta è la colonna di frazionamento, più estesa è la superficie di contatto e ben regolata l'introduzione ed il prelievo dei diversi liquidi.

Lo stesso procedimento applicato ad una miscela liquida complessa, quale è un olio medio minerale, usando in questo caso pure metanolo come solvente, ha permesso di separare frazioni costituite da idrocarburi di natura aromatica dagli altri idrocarburi presenti. In questo caso è necessario, per ottenere una ottima separazione, frazionare gli olii medi per distillazione in modo che le singole frazioni distillino in piccoli intervalli di temperatura (ad esempio 10-20°) e sottoporre poi separatamente le singole frazioni così ottenute al processo di estrazione con solvente oggetto del presente ritrovato.

L'impiego del metanolo come solvente è qui indicato come esempio essendo possibile usare numerosi altri solventi a seconda dei casi. È sufficiente che il solvente sciolga di più alcuni componenti rispetto agli altri della miscela liquida ma non sciolga completamente nessuna di essi. Non è necessario perciò una perfetta selettività nell'azione del solvente perché già si possono ottenere ottimi risultati impiegando un solvente, rispetto al quale la solubilità del componente che si vuole estrarre sia una volta e mezza maggiore di quella del componente meno solubile. Si intende che tanto maggiore è la selettività tanto minore è la proporzione del liquido da ritornare come riflusso in colonna.

Tra i numerosi solventi che si possono impiegare in ogni singolo caso sono da preferirsi quelli per i quali la selettività è maggiore, e soprattutto quelli per i quali è facile la separazione dei componenti separati. Il metanolo indicato come esempio per la separazione di certi componenti di benzine e di olii medi, presenta infatti caratteristiche favorevoli anche da questo ultimo punto di vista. Esso non soltanto dimostra una selettività per gli idrocarburi aromatici in confronto di quelli non aromatici di eguale volatilità, e di quelli a catena ramificata in confronto a quelli simili a catena normale, ma presenta inoltre il vantaggio di essere facilmente separabile sia dai prodotti pesanti per

distillazione, sia dai prodotti leggeri per trattamento con acqua.

L'impiego di un solvente solubile in acqua consente di effettuare la separazione di miscele di idrocarburi a bassa temperatura di ebollizione con un solvente relativamente volatile, evitando la difficoltà di separare le benzine dal solvente mediante distillazione dovuta alla formazione di miscele azeotropiche.

Il processo può essere esteso al frazionamento di miscele complesse usando lo stesso solvente. Infatti con un basso rapporto tra la quantità di metanolo e quella della miscela di idrocarburi si possono separare gli idrocarburi aromatici, mentre aumentando il rapporto (ad esempio in una colonna successiva) si può realizzare la separazione dei cicloparaffinici e di quelli a catena molto ramificata da quelli a catena normale.

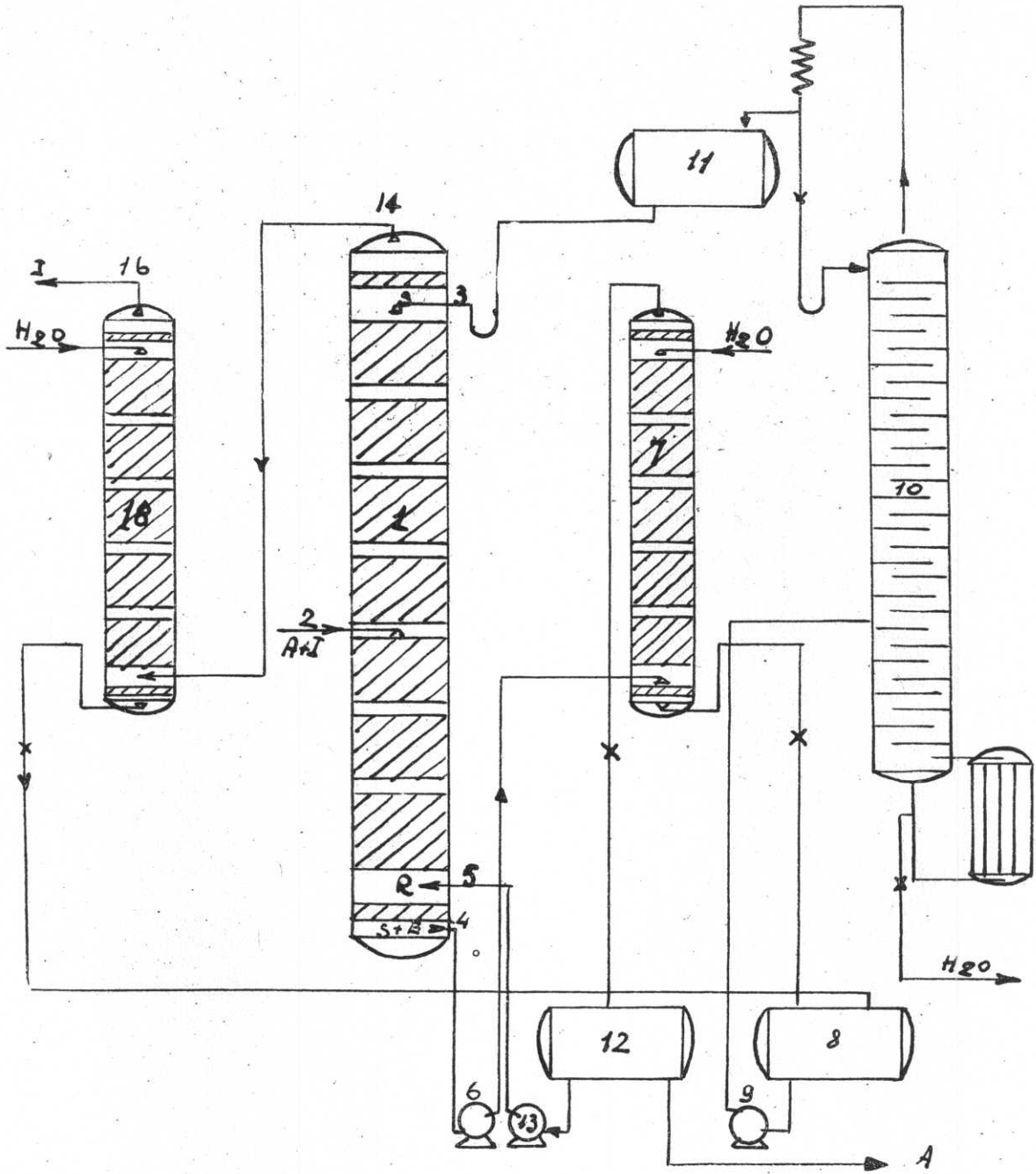
Anche usando una sola colonna il rapporto solvente soluto nella soluzione aumenta dal punto di introduzione del solvente a quello di estrazione, così che è possibile anche usando una unica colonna di opportune dimensioni, e usando un riflusso di idrocarburi aromatici, ottenere un arricchimento degli idrocarburi cicloparaffinici o molto ramificati in una zona intermedia, e così estrarre alla base una frazione contenente la massima parte degli aromatici e da una zona intermedia estrarre una miscela arricchita nei componenti cicloparaffinici, o fortemente ramificati.

Oltre ai casi sopra indicati vi sono numerose altre possibilità di applicazione soprattutto nella industria chimica organica, sia alifatica che aromatica, perché il procedimento qui descritto consente di separare in modo completo due componenti di una miscela anche nel caso che si disponga di un solvente di limitata selettività. Ad esempio il procedimento può essere applicato anche per la separazione dei componenti ad elevate proprietà lubrificanti da miscele alto-bollenti ottenute dalla distillazione, o idrogenazione, di prodotti petroliferi, o analoghi, usando ad esempio i solventi noti (furfurolo, propano liquido, anidride solforosa, etere dicloroetilico, ecc.). Rispetto ai metodi noti presenta il vantaggio di consentire una più completa e perfetta separazione, per merito del riflusso dei componenti estratti.

Per quanto riguarda la realizzazione pratica del procedimento si riporta qui come esempio, lo schema del disegno annesso, avente carattere indicativo, facendo però osservare che il processo non è limitato a questo solo schema esemplificativo ma può essere realizzato in modo diverso a seconda dei casi, dei risultati desiderati e delle caratteristiche fisiche e chimiche della miscela da frazionare.

#### ESEMPIO

Una colonna 1 con riempimento ad anelli Raschig di piccolo diametro, mantenuta piena di soluzione nel solvente, viene alimentata in modo continuo in 2, ad una altezza di circa un terzo dell'altezza totale misurata dalla base della colonna stessa, con una frazione (ad esempio bollente a 160-175° C) di un olio minerale contenente circa il 35 % di componenti aromatici. Il solvente S





(metanolo) viene introdotto in 3 dall'alto della colonna, mentre la soluzione viene estratta in 4 dalla base. Il volume di solvente introdotto nella unità di tempo è circa due volte il volume dell'olio da frazionare. Si introduce contemporaneamente dalla base della colonna in 5 un volume della frazione aromatica estratta (separata dal solvente) eguale alla quantità necessaria per saturare il solvente in modo che questo venga liberato dai componenti non aromatici disciolti nella parte superiore della colonna. Tale volume che rappresenta il riflusso, può risultare eguale, od anche maggiore, del quantitativo di componenti aromatici introdotti con la miscela greggia ( $A + I$ ). Naturalmente la quantità di aromatici  $E$  estratti sotto forma di soluzione ( $S + E$ ) in 4 sarà:  $E = A + R$ .

Secondo il disegno la separazione del solvente della soluzione viene effettuata per estrazione con acqua nel separatore 7 dove la soluzione viene inviata mediante la pompa 6. Il solvente più acqua separati dalla frazione aromatica e raccolti nel serbatoio 8 vengono inviati mediante la pompa 9 nella colonna di rettifica 10 dove alla sommità si libera il metanolo che si raccoglie nel serbatoio 11 e ritorna in ciclo, mentre alla base si scarica acqua. Alla sommità del separatore 7 viene liberata la frazione aromatica estratta, separata dal solvente, che viene raccolta nel serbatoio 12 da cui si preleva la produzione ed il riflusso  $E$  che viene rimandato in colonna dalla pompa 13.

La frazione di olio da cui sono stati separati gli aromatici si raccoglie in 14 e viene separata dal solvente presente pure con lavaggio con  $H_2O$  nel separatore 15. Alla base di questi si ottiene la soluzione (metanolo + acqua) che viene inviata nel serbatoio 8 e di qui alla colonna 10. La frazione di olio da cui sono stati separati gli aromatici, liberata dal solvente mediante il lavaggio con acqua, si raccoglie in 16 nella parte superiore del separatore 15.

#### RIVENDICAZIONI

1<sup>a</sup> Procedimento continuo per la separazione di componenti a diversa costituzione, contenuti in una miscela complessa di idrocarburi, per estrazione dei componenti più solubili, separandoli dai meno solubili, caratterizzato da ciò, che ciascuna delle miscele trattate è una frazione distillata entro un intervallo di temperatura non superiore a 25-50° C ed ottenuta per distillazione o rettificazione di un prodotto greggio, e che il solvente impiegato non è miscibile completamente (in tutti

i rapporti) con i singoli componenti della miscela, ed è preferibilmente solubile in acqua, e che la miscela di idrocarburi è immessa in un punto intermedio di apparecchi di estrazione percorsi in contro corrente dal solvente saturato con i componenti meno solubili e da un riflusso di quelli più solubili già precedentemente estratti e rimandati negli apparecchi di estrazione.

2<sup>a</sup> Procedimento come in 1<sup>a</sup>, in cui la saturazione del solvente con i componenti meno solubili avviene in una prima parte dell'apparecchio di estrazione, cosicché nell'apparecchio stesso si introduce il solvente puro.

3<sup>a</sup> Procedimento come in 2<sup>a</sup>, in cui la quantità di solvente impiegato nell'unità di tempo è eguale a quella teoricamente necessaria per disciogliere il componente od i componenti più solubili considerati puri che sono presenti nella miscela trattata nell'unità di tempo; più quella occorrente per disciogliere la quantità di tali componenti contemporaneamente introdotta come riflusso.

4<sup>a</sup> Procedimento come in 1<sup>a</sup> a 3<sup>a</sup>, in cui, quando si adopera un solvente solubile in acqua, la separazione degli idrocarburi dalle loro soluzioni viene eseguita mediante trattamento di queste soluzioni con acqua.

5<sup>a</sup> Procedimento come in 1<sup>a</sup>, in cui come solvente si adopera il metanolo.

6<sup>a</sup> Procedimento come in 1<sup>a</sup>, applicato per estrarre da una miscela di idrocarburi una frazione costituita dai componenti aromatici ed una frazione costituita da componenti a catena più ramificata o cicloparaffinica, in cui si usano due apparecchi di estrazione in serie come in 1<sup>a</sup> a 4<sup>a</sup>, e che nel primo di essi si opera con un rapporto tra la quantità di metanolo e di idrocarburi minore che nel secondo.

7<sup>a</sup> Procedimento come in 6<sup>a</sup>, in cui la separazione avviene in un unico apparecchio d'estrazione alimentato con metanolo come solvente, e che la estrazione dei componenti aromatici avviene ad una estremità di tale apparecchio e quella di una frazione ricca di componenti più ramificati o cicloparaffinici avviene in una zona dell'apparecchio compresa tra il punto di alimentazione e la base di tale apparecchio.

8<sup>a</sup> Procedimento come in 1<sup>a</sup>, applicato per la produzione di benzine antidetonanti da benzine costituite da miscele di idrocarburi diversi, in cui le benzine di partenza vengono frazionate per rettifica in frazioni distillanti ciascuna in un intervallo di 25°-50° e poi arricchite dei componenti aromatici e ramificati estratti come in 7<sup>a</sup>.

Allegato 1 foglio di disegno.