

162

## G. NATTA: Sul processo "Distex," per il frazionamento di miscele di idrocarburi.

*Le difficoltà, prima praticamente insormontabili, per la separazione per rettifica di due idrocarburi, che differiscono per 1-2 gradi soltanto nella temperatura di ebollizione, sono stati superati con l'applicazione di un procedimento, dagli americani denominato Distex, che effettua il frazionamento dei vapori in controcorrente con un solvente selettivo, in presenza di un riflusso del componente estratto. Esso viene applicato per la estrazione di idrocarburi puri dal petrolio.*

*Tale procedimento, solo recentemente descritto in riviste americane, era stato già trovato in Italia nel 1938, ed applicato su grande scala industriale nella separazione del butadiene (p. e.  $-4,7^{\circ}\text{C}$ ) dal 1-butene (p. e.  $-6,4^{\circ}\text{C}$ ) nella produzione di gomma sintetica dall'alcole.*

Nel gennaio 1946 è apparsa nel *Industrial and Engineering Chemistry* la descrizione (1) di un processo, denominato «D-stex» perchè riunisce i principi dei processi di distillazione e di estrazione, che consente di separare facilmente idrocarburi aventi vicinissime temperature di ebollizione, per i quali la separazione con la sola rettifica presenterebbe estrema difficoltà.

Esso consiste nell'introdurre in modo continuo la miscela da frazionare in un punto intermedio di una colonna di rettifica, alimentata dall'alto da un solvente selettivo poco volatile, che si satura dei vapori del componente meno solubile, e dal basso dai vapori di una parte del componente più solubile, che viene estratto per distillazione dalla soluzione che esce dalla base della colonna. La selettività del solvente deriva dalla maggiore solubilità dei vapori di uno dei componenti della miscela da frazionare.

Nel lavoro americano il processo «Distex» viene descritto come applicabile all'ottenimento di idrocarburi puri dal petrolio. Viene esaminata in particolare la separazione del metilcicloesano (p. e.  $100,3^{\circ}\text{C}$ ) dal n-eptano (p. e.  $98,4^{\circ}\text{C}$ ) per rettifica dei vapori in controcorrente con un solvente, ad es. anilina. La presenza di tale solvente consente di elevare la volatilità relativa dei due idrocarburi dal valore di 1,08 (in assenza di solvente) a circa 1,52 (in presenza del 92% molecolare del solvente). Vengono inoltre esaminate diverse altre coppie di idrocarburi, di cui alcune, come quella benzene-cicloesene non sarebbero separabili per semplice rettifica perchè detti idrocarburi formano un'azeotropo di minimo.

Il procedimento sopra indicato è del tutto identico a quello da me descritto già in un brevetto del 1938 (2) e dettagliatamente illustrato nel 1942 (3) in questa rivista. Esso è stato in-

dustrialmente applicato nel 1939 e nel 1940 negli impianti pilota della Bicocca e nel 1941 nello stabilimento di Ferrara dalla S. A. INDUSTRIA GOMMA SINTETICA, per la separazione del butadiene (p. e.  $-4,7^{\circ}\text{C}$ ) dal 1-butene (p. e.  $-6,4^{\circ}\text{C}$ ).

Nel mio primo brevetto era considerata sia la separazione di gas che quella di vapori, quindi nessuna differenza concettuale deriva dal fatto che nelle pubblicazioni americane il pro-

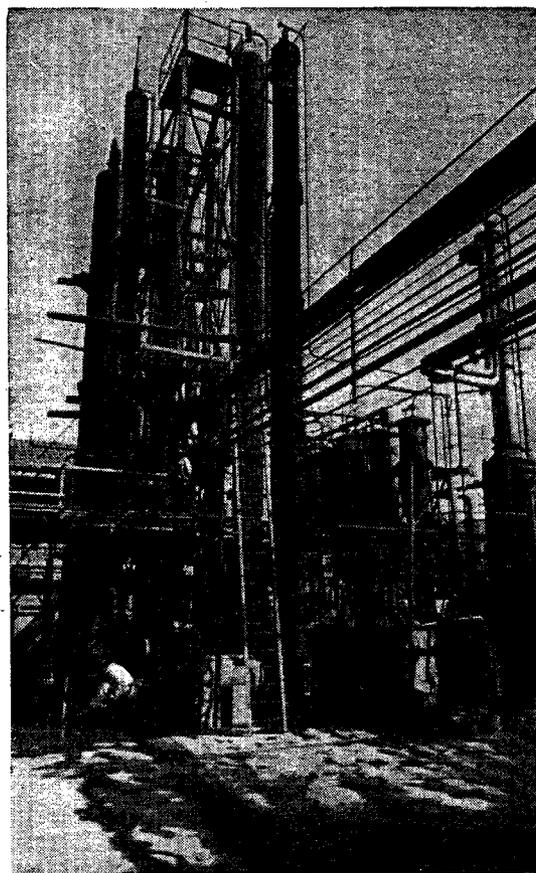


Fig. 1 - Impianto pilota del 1940 per frazionamento dei gas di catalisi dall'alcole comprendente la separazione dei buteni dal butadiene.

cedimento appare studiato a temperature più alte per separare degli idrocarburi che alla temperatura ambiente sono liquidi, mentre noi in Italia lo abbiamo applicato alla separazione di idrocarburi che alla temperatura ambiente sono gassosi. In entrambi i procedimenti si opera a temperature che sono di qualche decina di gradi superiori a quelle di ebollizione dei componenti puri da separare, e si usano in pratica

solventi che bollono almeno a 60°C al di sopra della temperatura di distillazione degli idrocarburi trattati.

Nella pubblicazione americana sono raccolti molti dati sperimentali relativi alla determinazione della variazione del coefficiente di volatilità, ma non vi è nessuna trattazione teorica per la determinazione del riflusso minimo e del numero di piatti teorici, sebbene non sia possibile, nel processo Distex, applicare i comuni metodi di calcolo usati nella rettifica di miscele binarie, a causa della notevole variazione della quantità di soluto nel solvente, passando da un piatto ad un altro della colonna.

Nel mio lavoro del 1942 sono stati dettagliatamente tracciati i metodi di calcolo sia per un processo isoterma che per un processo adiabatico introducendo un coefficiente  $\gamma$ , corrispondente al rapporto tra le solubilità  $\beta$  ed  $\alpha$  dei due gas (o vapori) nel solvente considerato. L'inverso di tale coefficiente  $\gamma$  corrisponde in pratica al coefficiente di volatilità considerato dagli americani.

Nella mia pubblicazione era stato calcolato il riflusso minimo  $R_z$  del componente più solubile, da introdursi alla base della colonna di arricchimento, in funzione di tale coefficiente

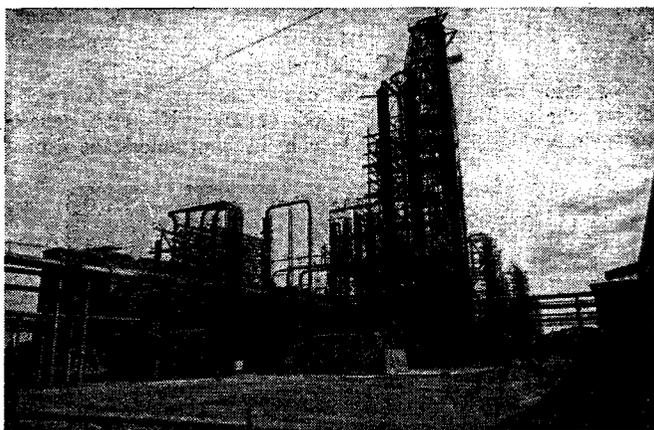


Fig. 2 - Fabbrica di Ferrara della S.A.I.G.S. - Reparto per il frazionamento dei gas di catalisi comprendente la separazione del butadiene dal 1-butene.

$\gamma$  e della composizione  $x_n$  della miscela da frazionare. Per ottenere i due componenti allo stato puro  $R_z$  risulta, per un processo isoterma:

$$R_z = \frac{1}{(1-\gamma)x_n} - 1$$

Il corrispondente riflusso del componente meno solubile da assorbire alla sommità della colonna di esaurimento è:

$$R_f = \frac{\gamma}{(1-\gamma)(1-x_n)}$$

La quantità di solvente riferita alla quantità unitaria della miscela da frazionare è indipendente dalla composizione della miscela e risulta:

$$Q = \frac{1}{p(\alpha - \beta)}$$

$\alpha$  e  $\beta$  esprimono i coefficienti di solubilità, in volume di gas per volume di solvente, rispettivamente del componente più solubile e di quello meno solubile.

Riporto ora alcuni valori di  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  determinati da noi per il butadiene e per i butilene normali in diversi solventi.

Il butadiene, ottenuto dall'alcole etilico per deidrogenazione, condensazione e disidratazione catalitica, è stato purificato attraverso il composto di addizione con sali rameosi. Il 1-butene è stato ottenuto dall'alcole butilico per disidratazione catalitica con allumina a circa 400°C, lavato con soda concentrata, essiccato, liquefatto e ridistillato, e si deve ritenere impuro di 2-butene.

Il 2-butene è stato ottenuto per disidratazione dell'alcole bu-

tilico con acido solforico al 63% a 100-130°C, lavato con soda, essiccato e liquefatto. I dati qui raccolti sono stati determinati in collaborazione con G. BOERI. I coefficienti di solubilità si intendono espressi in litri di gas per litro di solvente a 25°.

Il coefficiente  $\beta$  è stato determinato per estrazione tenuto conto del tenore di 2-butene nel 1-butene da noi usato.

Solvente	temperatura ebollizione	coeff. di solub.			rapporto di selettività	
		butadiene $\alpha$	1-butene $\beta$	2-butene $\beta'$	$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{1}{\gamma}$	$\frac{\alpha}{\beta'} = \frac{1}{\gamma'}$
Metanolo commerciale . .	64	28,6	16,5	24,0	1,73	1,19
Acetato di metile tecnicamente puro . . . . .	57,2	55,4	24,4	32,0	2,27	1,73
Acetato di etile . . . . .	77,1	73,8	39,7	52,4	1,86	1,41
Acetato di butile . . . . .	126,5	91,5	49,2	68,8	1,86	1,33

Poiché il coefficiente di volatilità per la miscela butadiene-1-butene risulta di circa 1,07 in assenza di solvente, risulta evidente il vantaggio del processo considerato per il quale  $1/\gamma$  può anche superare 2, rispetto alla semplice rettifica.

Nella figura 3 sono riportate le curve di equilibrio tra la composizione della fase gasosa e quella del soluto per  $\gamma = 1,5$ , per  $\gamma = 2$ , e la curva di equilibrio per le miscele 1-butene-butadiene in assenza di solvente.

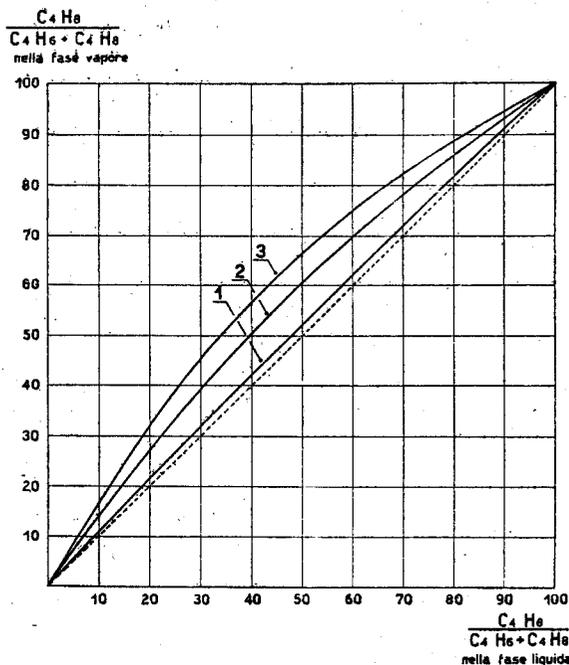


Fig. 3 - Separazione 1-butene - butadiene

- 1) - Curva calcolata in base alla legge di Raoult per gli idrocarburi puri.
- 2) - Curva corrispondente ad un coefficiente di volatilità di 1,5.
- 3) - Curva corrispondente ad un coefficiente di volatilità 2 (solvente miscela di metanolo ed acetato di metile).

In prove precedenti in collaborazione con G. CARDILLO, che saranno oggetto di pubblicazione a parte, si erano trovati dei coefficienti  $1/\gamma$  maggiori di 1 oltre che per il metanolo, anche per l'olio d'antracene, per il fenolo, l'andride acetica, l'anilina, l'ortotoluidina, il glicole etilico, il furfurolo, la cloridrina etilenica, e valori minori di 1 per molti idrocarburi paraffinici e naftenici, per alcuni cloroderivati alifatici ed aromatici.

Le prime separazioni in laboratorio con apparecchio continuo risalgono al 1938-1939. Prove fatte allora in collaborazione con F. TETAZ con una colonna di 6 metri di altezza e 34 mm di diametro riempita con anelli Raschig di alluminio di sup-

ficie scanalata di mm 6×7 avevano permesso di frazionare un campione contenente 90% di butadiene e 10% di butilene, usando una velocità di alimentazione di 15 litri/ora di gas e di 1,6 litri/ora di solvente a 20°C. La colonna a regime, forniva un butilene in testa esente di butadiene, ed un butadiene estratto dalla base con titolo medio del 99,5% di butadiene. Analisi istantanee hanno fornito anche concentrazioni in butadiene superiori. Aumentando la velocità di alimentazione si ottennero separazioni meno complete.

Nell'esercizio di fabbrica iniziato nel 1941 con colonna riempita con anelli Raschig di grandi dimensioni si è osservato che l'altezza di colonna, corrispondente ad un piatto teorico, risulta notevolmente maggiore rispetto alle prove di laboratorio e molto superiore a quelle che si osservano nella normale rettifica. Ciò è dovuto alla maggiore lentezza con cui si raggiunge l'equilibrio tra la fase gassosa e la fase liquida in presenza di un solvente, operando a temperatura molto inferiore a quella di ebollizione di quest'ultimo.

Il procedimento, nella nostra applicazione industriale, ha permesso di purificare il butadiene residuo, arricchito in butilene, proveniente dai gas recuperati dalla polimerizzazione e di portarlo ad un titolo sufficientemente alto da consentire di rimmetterlo in ciclo in modo continuo nello stesso impianto di polimerizzazione continua, evitando in quest'ultimo un ulteriore arricchimento di butilene. Esso ha consentito di applicare, per la produzione della Buna S, i processi della I. G. FARBEN-INDUSTRIE, di polimerizzazione continua, al butadiene ottenuto per catalisi dall'alcole, che per il suo elevato tenore in butilene risultava, in base alla tecnica dell'epoca ed allo stesso parere dei tecnici della I. G., non impiegabile che in processi di polimerizzazione discontinua.

Anche in U.S.A. il processo «Distex» è stato proposto per la separazione butadiene-butilene (4). Da la letteratura non si hanno però dati dettagliati in proposito, ma risulterebbe da notizie private che, nella separazione del butadiene dai gas di pirolisi e di deidrogenazione catalitica dei butilene, venga usato il processo basato sulla estrazione del butadiene con soluzioni di sali rameosi. Da noi quest'ultimo procedimento era stato anche studiato, ma poi scartato perchè più complesso come impianto ed anche come esercizio a causa della ossidabilità dei sali rameosi.

Rispetto ai processi di frazionamento in fase liquida con

solventi mediante l'impiego di estrattori multipli, il processo «Distex» presenta il vantaggio, nel caso della separazione butilene-butadiene, di non richiedere basse temperature o elevate pressioni e di consentire teoricamente l'ottenimento di prodotti puri, cosa difficilmente ottenibile nei processi di estrazione in fase liquida.

Il processo «Distex» risulta di applicazione generale in tutti quei casi in cui la rettifica semplice presenta difficoltà per la grande vicinanza delle curve del vapore e del liquido nel diagramma di stato.

Sinora la scelta del solvente era stata fatta per via empirica, orientandosi verso solventi di natura polare. Ho ora in corso, in collaborazione con M. BACCAREDDA, delle ricerche calorimetriche per stabilire la relazione che sussiste tra la variazione del coefficiente  $\gamma$  rispetto ai diversi solventi e la differenza tra i relativi calori di soluzione degli idrocarburi da separare. In base a considerazioni termodinamiche ad un valore di  $\gamma$  molto diverso da 1 deve corrispondere una differenza notevole dei calori di soluzione. Secondo nostre misure sperimentali si sono infatti osservate tra i calori di soluzione dei singoli idrocarburi nei solventi attivi differenze di diverse centinaia di calorie, che giustificano, almeno come senso dello spostamento, le variazioni sperimentali del coefficiente di volatilità.

*Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano;  
Centro Studi di Chimica Industriale del C. N. R. ed Istituto  
per lo Studio della Gomma Sintetica, gennaio 1947.*

**Giulio NATTA**

#### BIBLIOGRAFIA

- (1) JOHN GRISWOLD, D. ANDRES, C. F. VON BERG e J. E. KOSCH, *Ind. Eng. Chem.* 38, 65 (1946).
- (2) Istituto per lo studio della Gomma Sintetica e Giulio NATTA: «Procedimento per la separazione dei componenti di una miscela aventi eguali o vicinissime temperature di ebollizione», *Brev. Ital.* N. 364772 (12.8.1938) (12.11.1938). - «Procedimento per il frazionamento di miscele gassose ed in particolare per la separazione dei butilene dal butadiene», *Brev. Ital.* N. 394456 (31.12.1941) (29.4.1942).
- (3) G. NATTA, *La Chimica e l'Industria* 24, 43 (1942); G. NATTA e F. MATTEI *ibid* 24, 271 (1942).
- (4) SHELL DEVELOPMENT CO. U.S.P. 2.350.256 (30.5.1944),