

166

Selettività di diversi solventi nella
purificazione del butadiene dai butileni
mediante processi di estrazione



1947

EDIZIONI CEA - MILANO

Tutti i procedimenti impiegati per la produzione di butadiene, ad eccezione di quello di disidratazione dei glicoli butilenici, forniscono miscele di butadiene e di altri idrocarburi.

Mentre risulta relativamente facile separare con i metodi di rettifica il butadiene dagli idrocarburi aventi un diverso numero di atomi di carbonio, maggiori difficoltà si riscontrano nel separarlo da altri idrocarburi non saturi C_4 , che differiscono di pochi gradi nella temperatura di ebollizione, come appare dalla seguente tabellina:

	butadiene	1 - butene	2 - butene trans	2 - butene cis
p. eb.	- 4.5°	- 6.3°	+ 0.9°	+ 3.7°

L'impiego di colonne di frazionamento dotate di diverse diecine di piatti consente di separare i 2-buteni dal butadiene, ma risulta praticamente inefficace, anche adottando forti rapporti di riflusso, nel caso della separazione della miscela 1-butene - butadiene.

Per la separazione del butadiene dalla miscela di idrocarburi C_4 sono stati studiati perciò vari sistemi che si possono essenzialmente raggruppare in quattro tipi:

1) estrazione con sali rameosi, che formano complessi insolubili col butadiene, dai quali l'idrocarburo può essere rigenerato per riscaldamento.

2) separazione per distillazione azeotropica dei butileni con altri gas liquefatti: SO_2 , NH_3 , ammine, ecc.

3) estrazione per trattamento allo stato liquido con solventi selettivi nei quali i diversi idrocarburi C_4 sono diversamente solubili.

4) estrazione per trattamento allo stato gassoso con solventi selettivi.

Sul primo e sul terzo processo sono apparse negli ultimi anni diverse pubblicazioni e numerosi brevetti. Il secondo, descritto solo in qualche brevetto, non sembra aver avuto sviluppo pratico, probabilmente per la complessità del ciclo lavorativo comprendente il ricupero del terzo liquido.

L'ultimo metodo presenta la difficoltà della ricerca di un solvente assolutamente selettivo. Non si conoscono infatti solventi che sciolgano solo il butadiene o solo i butileni, ma soltanto solventi che presentano una solubilità maggiore verso l'uno o l'altro di tali gas. Il trattamento con tali solventi, anche se fatto in controcorrente, permette solo un parziale arricchimento della miscela gassosa in butadiene, e quindi dovrebbe essere ripetuto un numero elevato di volte per ottenere una sufficiente purificazione.

Un processo, messo a punto da uno di noi in Italia già da nove anni (1), ha permesso di ottenere un elevato grado di purificazione effettuando un unico trattamento in una colonna di estrazione, nella quale viene creato un riflusso del gas estratto, che espliciti una funzione analoga al riflusso nei processi di rettifica.

Tale sistema è sostanzialmente eguale al processo di distillazione estrattiva o processo Distex, consistente nel frazionamento di vapori in controcorrente con un solvente selettivo, studiato qualche anno più tardi negli U.S.A. (indipendentemente da noi, per gli eventi bellici) e dagli americani applicato principalmente per la separazione di idrocarburi a 5 ed a 6 atomi di carbonio.

Lo studio teorico di tale processo, nel caso della separazione di sostanze gassose con stretto intervallo di distillazione, è stato sviluppato da uno di noi in due pubblicazioni apparse nel 1942 (2, 3). In un terzo lavoro (4), più recente, è stata descritta l'applicazione industriale di questo processo per la purificazione del butadiene ottenuto dall'alcool e si è indicato il comportamento di quei solventi che erano risultati più selettivi.

Riteniamo interessante esporre ora alcuni studi svolti nel periodo 1938-42, per la ricerca di tali solventi.

Solubilità del butadiene in diversi solventi (*)

I dati di letteratura sulle solubilità in solventi del butadiene e dei butileni sono infatti estremamente scarsi. Dalle tabelle del LANDOLT e dalle INTERNATIONAL CRITICAL TABLES è nota soltanto la solubilità del butilene in olii pesanti.

La letteratura posteriore al 1930 relativa all'estrazione del butadiene con solventi è costituita essenzialmente da una serie di brevetti, dai quali si deduce che come solventi selettivi per il butadiene si prestano parecchi liquidi: furfurolo, anilina ed altre basi aroma-

(*) Le prove sperimentali sono state eseguite in collaborazione con G. BOERI e G. CARDILLO.

tiche, glicol etilenico, glicerina e loro eteri metilici ed etilici, diossano, cloroderivati alifatici ed anche nitrili di acidi organici.

In due lavori di autori russi (5, 6) si propone l'impiego di acqua (il cui potere solvente è però molto piccolo) e di olio di trementina. Il lavoro più completo è quello di MOOR e DEMENTIEVA (7) che hanno esaminato 37 liquidi: i migliori risultati si otterrebbero con acqua o con soluzioni acquose di alcune sostanze organiche.

Non avendo potuto avere, a causa degli eventi bellici, i lavori ed i brevetti originali, e mancando quindi dei dati numerici di solubilità del butadiene e dei butileni, abbiamo eseguito alcune prove, a carattere tecnico, di solubilità in modo da poter ricavare dati orientativi sulla selettività dei vari solventi. Il risultati di tali prove sono raccolti nella tabella I.

Apparecchiatura impiegata. - L'apparecchiatura impiegata era costituita da un pallone di capacità nota, collegato con una grossa buretta graduata munita di bulbo di livello. Nel pallone, evacuato e lavato più volte col gas da provare, veniva aspirata una quantità nota di solvente. Aperta poi la comunicazione con la buretta, si lasciava entrare il gas in esame, facilitandone la dissoluzione con una agitazione del pallone. Dato il lento stabilirsi dell'equilibrio tra gas e soluzione, ogni prova richiedeva circa tre ore. Le prove sono state solitamente eseguite a temperatura ambiente. In qualche prova venne anche variata la temperatura disponendo intorno al pallone di assorbimento un bagno di ghiaccio o di acqua calda circolante.

Gas impiegati - Il butadiene impiegato è stato ottenuto purificando quello prodotto dalle prove di catalisi dall'alcool, attraverso il composto con cloruro rameoso.

Per quanto riguarda i butileni, il 2-butene venne preparato per disidratazione dell'alcool butilico normale con acido solforico a 130°-140°: con tale agente disidratante ha luogo infatti una contemporanea isomerizzazione del 1-butene a 2-butene, in modo praticamente totale, come hanno dimostrato LUCAS e YOUNG (8).

Non ci è stato invece altrettanto facile procurarci del 1-butene sufficientemente puro: si sono pertanto fatte prove di solubilità con una miscela di 1-butene e 2-butene preparata per disidratazione di alcool butilico normale su allumina a 375°-425°. L'analisi di tale miscela col metodo di Russo (9) ha dato un tenore in 1-butene del 50-60 % circa, in accordo con quanto trovato da LUCAS e YOUNG (8).

Solventi impiegati. - La maggior parte dei prodotti impiegati erano prodotti « Erba » « P » o « T.P. ». Per quanto riguarda l'acquaragia minerale, la tetralina comm. e l'olio di antracene, le carat-

teristiche principali erano le seguenti:

<i>Acqua ragia minerale</i>	<i>Tetralina comm.</i>	<i>Olio di antracene</i>
Dens. a 22.5 = 0.7773	Dens. a 15° = 0.957	Dens. a 15° = 1.069
Inizio distill. 110°	Inizio distill. 160°	Inizio distill. 230°
110°-150° . . . 16.5 %	160°-180° . . . 4.5 %	230°-250° . . . 5 %
150°-160° . . . 39.0 %	180°-190° . . . 12.0 %	250°-260° . . . 15 %
160°-165° . . . 9.0 %	190°-195° . . . 4.0 %	260°-270° . . . 40 %
165°-170° . . . 10.0 %	195°-201° . . . 35.0 %	270°-280° . . . 20 %
170°-175° . . . 7.2 %	201°-206° . . . 36.0 %	280°-290° . . . 13 %
175°-180° . . . 5.3 %	206°-211° . . . 5.0 %	290°-300° . . . 5 %
180°-190° . . . 5.0 %	Residuo . . . 3.5 %	Residuo . . . 2 %
190°-205° . . . 4.0 %		
Residuo . . . 4.0 %		

La tetraidronaftalina commerciale venne impiegata sia tal quale che dopo averla separata per distillazione delle frazioni più bassobollenti (fino a 195°) contenenti principalmente decalina.

L'olio per Diesel sintetico era un prodotto ottenuto con la sintesi Fischer. Il petrolio era una frazione distillante tra 160° e 230°, costituita per il 75 % da idrocarburi paraffinici, 10 % naftenici, 10 % aromatici e 5 % non saturi. L'acquaragia minerale, la benzina e l'olio per Diesel sintetico sono stati provati sia tal quali che dopo trattamento con acido solforico e successivo lavaggio con acqua e soda ed essiccamento con silicagel, per eliminare i prodotti non saturi, ed aumentare così la selettività verso i butileni.

I polibuteni erano costituiti dalla frazione del condensato oleoso che si ottiene nella sintesi del butadiene da alcool, bollente tra 60° e 120°. Contenevano principalmente idrocarburi non saturi a 6-8 atomi di carbonio. I polietilbenzoli erano una frazione bollente tra 136° e 196° del prodotto di etilazione del benzolo con etilene in presenza di $AlCl_3$.

Il dimetilcicloesano è stato ottenuto per idrogenazione di xilolo « Erba P »: il diclorobutano per clorurazione a freddo di una miscela di butileni con cloro gassoso. L'acetato di metile « T. P. » e quello commerciale erano in realtà la miscela azeotropica dell'estere con alcool metilico.

Scelta dei solventi più selettivi.

I valori della solubilità riportati nella tabella I sono tutti riferiti a 20°. Essi rappresentano i cm^3 di gas misurati a 0° e 760 mm che sono sciolti in 1 cm^3 di solvente allorchè la pressione totale nell'apparecchio di assorbimento era di 760 mm.

TABELLA I.

Valori della solubilità a 20° del butadiene, del 2-butene e di una miscela di 1-butene e 2-butene per vari solventi

SOLVENTE	Solubilità: cm ³ gas/cm ³ di liquido			Selettività verso il butadiene	
	Butadiene α	2-butene β	1-butene + 2-butene β'	α/β	α/β'
<i>Acqua e soluzioni acquose:</i>					
Acqua distillata	0.371	0.185	0.110	2.00	3.37
Soluz. anilina 10 %	0.343	—	—	—	—
Soluz. metanolo 50 %	1.10	—	—	—	—
Soluz. solfito sodico satura	0	0	—	—	—
Soluz. bisolfito sodico	0	0	—	—	—
<i>Idrocarburi:</i>					
Acquaragia minerale	84.5	115	109	0.735	0.775
Id. trattata con H ₂ SO ₄	58.7	134	—	0.438	—
Benzina comm. trat. con H ₂ SO ₄	43.3	95.6	—	0.408	—
Cicloesano	60.4	123	120	0.491	0.503
Dimetilcicloesano	79.0	142.5	—	0.554	—
Decaidronaftalina	79.7	127	—	0.581	—
Tetraidronaftalina	93.1	102	94.5	0.913	0.985
Id. comm.	98.0	112	90.8	0.875	1.080
Id. comm. distillata	81.0	134	105	0.605	0.772
Etilbenzolo	118.5	—	109.5	—	1.083
Polietilbenzoli	94.6	—	110	—	0.860
Olio di antracene	56.7	46.9	50.9	1.210	1.115
Olio Diesel sintetico	61.5	96.5	87.0	0.647	0.707
Id. trattato con H ₂ SO ₄	40.0	95.2	—	0.420	—
Petrolio 160°-230°	70.1	132.5	99.0	0.529	0.709
Olio di trementina	75.7	116	—	0.653	—
<i>Alcoli, glicoli e fenoli:</i>					
Alcool metilico	35.3	24.0	—	1.470	—
Id. id. comm.	31.9	26.9	22.6	1.183	1.407
Alcool etilico a 95°	33.5	37.8	—	0.887	—
Alcool butilico	50.2	70.2	—	0.715	—
Cicloesanololo	21.3	31.4	—	0.677	—
Fenolo + cresolo (4:1)	37.2	—	20.7	—	1.797
Orto-cresolo	51.7	52.3	—	0.990	—
Glicol etilenico	5.55	4.29	—	1.294	—
<i>Esteri:</i>					
Acetato di metile T. P.	53.9	31.1	27.4	1.730	1.960
Acetato di metile comm.	60.5	39.4	34.3	1.540	1.762
» di etile	86.5	61.4	53.9	1.410	1.603
» di propile	97.0	84.9	67.3	1.144	1.440
» di butile	118.5	89.2	76.5	1.328	1.550
» di isoamile	115	81.3	72.9	1.415	1.578
Propionato di propile	108	80.5	67.5	1.342	1.600
<i>Ammine:</i>					
Anilina	39.0	20.5	25.2	1.903	1.550
Dimetilanilina	78.0	95.2	—	0.820	—
Toluidina orto	52.0	41.3	—	1.260	—
<i>Cloroderivati:</i>					
Cloronaftalina	62.2	74.2	61.0	0.839	1.020
Clorobenzolo	107	127	—	0.843	—
Diclorobutano	86.6	132	—	0.656	—
Tetracloroetano	117	128.5	—	0.911	—
Trielina	167.5	212	—	0.790	—
<i>Prodotti vari:</i>					
Acetone saturo di SO ₂	58.7	42.6	—	1.380	—
Diossano	167.5	101.5	—	1.651	—
Furfurolo	39.9	29.7	—	1.343	—
Cloridrina etilenica	28.2	20.3	—	1.390	—
Polibuteni	93.3	118.5	—	0.787	—
Anidride acetica	70.0	42.8	35.9	1.638	1.950

Dal punto di vista della selettività i solventi esaminati possono essere classificati in due classi, secondoche presentino una solubilità maggiore per il butadiene piuttosto che per i butileni.

Tra i primi la selettività massima è data dall'acqua, che però scioglie una quantità molto piccola di gas: seguono poi l'anilina, il diossano, l'anidride acetica, l'acetato di metile ed altri acetati alchilici, l'alcool metilico, la cloridrina etilenica e l'olio di antracene.

Tra i secondi la selettività massima è invece data dagli idrocarburi paraffinici (olio per Diesel sintetico ottenuto col processo Fischer), dal petrolio, dal cicloesano, seguiti in ordine decrescente dall'acqua regia minerale, dal cicloesanolo e dai solventi clorurati. E' interessante in proposito osservare l'aumento netto di selettività che si è avuto dopo trattamento con acido solforico concentrato dell'acquaragia minerale e dell'olio per Diesel a causa della diminuzione del loro contenuto in idrocarburi olefinici ed aromatici.

In generale si osserva che la solubilità del 2-butene è maggiore di quella del 1-butene (deducibile da quello della miscela 1-butene + 2-butene) e ciò è facilmente spiegabile perchè a 20°, temperatura delle prove riportate, la tensione di vapore del 1-butene è maggiore di quella del 2-butene.

Relazioni tra selettività e costituzione.

Rimandando ad altra sede una discussione generale sulle relazioni tra selettività di un solvente e sua costituzione, si può fin d'ora osservare dai dati della tabella che i solventi polari sono selettivi verso il butadiene mentre gli idrocarburi saturi sono selettivi verso i butileni.

La selettività di un solvente, che contenga nella molecola radicali di idrocarburi saturi e gruppi polari dipenderà dal prevalere dell'una o dell'altra parte costituente la molecola stessa.

Assumiamo anzitutto come valore numerico della selettività di un solvente, rispetto ad una copia di gas A e B, il rapporto tra la solubilità di A (α) e quella di B (β)

$$\sigma = \frac{\alpha}{\beta}$$

Il solvente sarà quindi selettivo verso A se σ è maggiore dell'unità.

Poichè la solubilità dei due gas può, in prima approssimazione, essere espressa in funzione della temperatura, con una legge

logaritmica, analoga a quella nota per la tensione di vapore, si avrà per il logaritmo della selettività l'espressione:

$$\ln \sigma = \frac{A \cdot B}{RT} + (C_1 - C_2)$$

A e B rappresentano le tonalità termiche del processo di estrazione dalla soluzione dei due gas disciolti.

Come risulta da un lavoro in corso di pubblicazione di uno di noi (10) la differenza ($A - B$) dipende prevalentemente dalla differenza dei calori di dissoluzione mentre la differenza ($C_1 - C_2$) dovrebbe risultare molto piccola, e quindi trascurabile in un calcolo di prima approssimazione, nel caso che si considerino dei gas aventi pressioni di condensazione molto vicine.

Il logaritmo della selettività dipende quindi prevalentemente dagli effetti termici che accompagnano il processo di miscela e che sono legati alle azioni repulsive od attrattive tra i diversi tipi di molecole.

Nel caso di un solvente polare tali azioni sono diverse per le diverse parti della molecola e bisognerebbe tenerne conto per prevedere il suo comportamento selettivo. Si è cercato perciò di determinare l'azione selettiva dei singoli radicali delle molecole del solvente e di esprimere la selettività di quest'ultimo in funzione di quella dei radicali che la compongono.

I tentativi di applicare una semplice legge di additività non hanno portato a risultati soddisfacenti ed abbiamo attribuito ciò al fatto che i vari radicali posseggono diverso volume molecolare.

Migliori risultati si sono infatti ottenuti esprimendo il logaritmo della selettività come funzione della selettività dei radicali e del loro volume molecolare, che per semplicità abbiamo ritenuto proporzionale al numero di atomi componenti.

Si è giunti così all'espressione.

$$\lg \sigma = \frac{\sum_i m_i n_i \lg \sigma_i}{\sum_i m_i n_i}$$

nella quale σ_i rappresenta la selettività di ciascun radicale, n_i il numero di atomi che lo compongono ed m_i il numero di ciascun tipo di radicali che entrano nella molecola del solvente.

Con tale formula, in base ai dati di solubilità della tabella I, si sono calcolati i logaritmi della selettività rispetto alla coppia butadiene-butene-2 dei vari radicali, che, in ordine crescente, sono riportate nella tabella II. Il massimo apporto alla selettività verso

il butadiene risulta perciò dato, tra i radicali presi in esame, dallo ossigeno etero e dal gruppo $-\text{COO}-$, seguiti subito dal radicale carbonilico e dal gruppo ossidrillico. Il radicale metilico, invece, possiede la minore selettività verso il butadiene, e quindi la massima verso il butilene.

TABELLA II.

Valori dei logaritmi delle selettività, $\lg \sigma$, calcolati per i vari radicali

Radicale	$\lg \sigma$
CH_2	-0.7
CH_2 alif.	-0.4
CH_2 cicl.	-0.3
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	-0.2
C_6H_5	0
OH fenolico	0
Cl	0
CH cicl.	0.2
C_6H_4	0.3
OH sec.	1.1
NH_2	1.2
OH prim.	1.9
CO	2.2
O	3.1
COO	4.4

La formula sopra riportata ha naturalmente un valore solo orientativo, come risulta anche dalla tabella III, dove si sono riportati i valori calcolati e quelli sperimentali per alcuni solventi. Va notato che i valori meno concordanti ottenuti per alcuni acetati dipendono dal fatto che i solventi impiegati erano tecnici, e quindi probabilmente o erano delle miscele azeotropiche con l'alcool corrispondente, o comunque contenevano oltre al composto principale altre sostanze. Per l'acetato di metile, che era appunto costituito dalla miscela azeotropica dell'estere con alcool metilico, il calcolo è stato eseguito come media ponderata in base ai logaritmi della selettività ed alle percentuali volumetriche dell'alcool e dell'acetato.

La formula sopra riportata può perciò servire per una previsione di larga massima del comportamento dei diversi solventi e per stabilire un ordine di precedenza dei diversi radicali agli effetti della selettività.

Una espressione rigorosa dovrebbe tener conto, tra l'altro, anche della variazione di σ con la concentrazione della soluzione, e delle azioni reciproche tra le molecole dei soluti e tra quelle del solvente, azioni che risultano estremamente complesse.

TABELLA III.

Confronto tra i valori della selettività sperimentali e calcolati
per alcune sostanze

	lg σ		σ	
	calc.	sper.	calc.	sper.
Alcool metilico . . .	0.17	0.168	1.48	1.470
Alcool etilico . . .	-0.02	-0.052	0.95	0.887
Alcool butilico . . .	-0.17	-0.146	0.68	0.715
Acetato di metile (*)	0.36	0.188	2.29	1.540
» di etile . . .	0.24	0.149	1.74	1.410
» di propile . . .	0.13	0.059	1.35	1.144
» di butile . . .	0.05	0.123	1.12	1.328
» di isoamile . . .	0.04	0.151	1.10	1.415
Propionato di propile	0.05	0.128	1.12	1.342

Conclusioni.

Allo scopo di trovare un liquido adatto da utilizzarsi nella purificazione del butadiene dai butileni col processo di frazionamento di una miscela gassosa a mezzo di un solvente selettivo, è stata determinata la solubilità del butadiene, del 2-butene e di una miscela, all'incirca in parti eguali, di 1-butene e di 2-butene in diversi solventi.

Tra i solventi più selettivi verso il butadiene sono risultati l'acetato di metile, l'anilina, il diossano, l'anidride acetica e l'alcool metilico, mentre tra quelli più selettivi per i butileni sono gli idrocarburi alifatici saturi.

Viene poi proposta una formula approssimata che esprime il logaritmo della selettività come funzione additiva, in base al logaritmo della selettività dei diversi radicali costituenti la molecola del solvente, ed al numero di atomi che la compongono.

Da una tale relazione e dai dati di solubilità sperimentali vengono calcolate le selettività dei vari radicali ottenendo dati di larga massima per il calcolo e la previsione della selettività di vari solventi per il butadiene.

(*) Miscela azeotropica con alcool metilico.

BIBLIOGRAFIA

- 1) G. NATTA e ISTITUTO PER LO STUDIO DELLA GOMMA SINTETICA, *Brev. It.* 364.722 del 12-8-1938 (conc. 12-11-1938); *Brev. It.* 394.456 del 31.12.1941 (conc. 29-4-1942).
- 2) G. NATTA, *La Chimica e l'Industria*, **24**, 43 (1942).
- 3) G. NATTA e F. MATTEI, *La Chimica e l'Industria*, **24**, 271 (1942).
- 4) G. NATTA, *La Chimica e l'Industria*, **29**, 10 (1947).
- 5) W. SSOROKIN e O. BORGDANOWA, *Giornale dell'industria della gomma (URSS)* **7**, 19 (1932); *Chem. Zentr.* **1933**, I, 3264.
- 6) W. G. MOOR, *Lavori del VI Congresso Mendelejew di chimica teorica applicata*, 1932 (URSS), **2**, parte I, 719 (1935); *Chem. Zentr.* **1936**, II, 2268.
- 7) W. G. MOOR e M. I. DEMENTIEWA, *Materiali di cracking e trattamento dei prodotti ottenuti (U.R.S.S.)*, **2**, 157 (1935); *Chem. Abstr.* **29**, 6034 (1935).
- 8) LUCAS e YOUNG, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 1964 (1930).
- 9) F. RUSSO, *Ann. Chim. Appl.* **32**, 216 (1942).
- 10) G. NATTA e M. BACCAREDDA, (in corso di stampa).