



PATENTCHRIFT 149 856

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 29 Absatz 1 des Patentgesetzes

			Int. Cl. ³
(11)	149 856	(45)	05.08.81 3 (51) C 07 C 7/10
(21)	WP C 07 C / 203 984	(22)	06.03.78
(31)	PV 2615-77	(32)	07.03.77
		(33)	CS

-
- (71) VEB Chemische Werke Buna, Schkopau, DD
- (72) Heyberger, Aleš, Dipl.-Ing., CS; Vyoral, Leopold, Dipl.-Ing., CS; Horacek, Jan, Dr., CS; Prochazka, Jaroslav, Dr.-Ing., CS; Novotny, Miloslav, Dipl.-Ing., CS; Anton, Elisabeth, Dipl.-Chem., DD; Schulz, Hans-Peter, Dipl.-Chem., DD; Comel, Matthias, Dr., DD; Götz, Reiner, Dr., DD
- (73) siehe (72)
- (74) Dr. Harry Schließ, Kombinat VEB Chemische Werke Buna, 4212 Schkopau
-

- (54) Verfahren zur kontinuierlichen extraktiven Entfernung von Äthylenoxid und/oder Tetrahydrofuran
-

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen extraktiven Entfernung von Äthylenoxid oder Tetrahydrofuran aus Gemischen flüssiger Kohlenwasserstoffe, wie sie beispielsweise bei der Herstellung synthetischer Kautschuke anfallen. Mit hohem Reinheitsgrad und hoher Arbeitsgeschwindigkeit werden Kohlenwasserstoffgemische erhalten, wenn erfindungsgemäß die Extraktion mit Wasser oder vorzugsweise wässriger Lauge einer Konzentration unter 0,2 molar bei Temperaturen 20 °C unterhalb des Kohlenwasserstoffsiedepunktes mit einem Strömungsverhältnis Kohlenwasserstoff zu Wasser bzw. Lauge von 1 : 1,5 bis 1 : 3 durchgeführt wird und gleichzeitig beide Phasen durch Vibration in intensiven Kontakt gebracht werden.

203984 -1-

Titel der Erfindung

Verfahren zur kontinuierlichen extraktiven Entfernung von Äthylenoxid und/oder Tetrahydrofuran aus Kohlenwasserstoffgemischen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die kontinuierliche extraktive Entfernung von Äthylenoxid und/oder Tetrahydrofuran aus einem Gemisch flüssiger Kohlenwasserstoffe im Gegenstromverfahren.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bei einigen technologischen Verfahren zur Herstellung synthetischer Kautschuke fallen Lösungsmittel an, die durch Äthylenoxid verunreinigt sind und bestimmte Mengen an Tetrahydrofuran enthalten. Lösungsmittel sind üblicherweise Gemische flüssiger aliphatischer und aromatischer Kohlenwasserstoffe. Vor ihrem wiederholten Einsatz in der Produktion müssen diese Lösungsmittel von den erwähnten Beimengungen befreit werden. Bei Äthylenoxid wird gefordert, daß es praktisch vollständig entfernt wird, bei Tetrahydrofuran genügt gewöhnlich eine Senkung seines Gehaltes unter 1 Gew.-%.

Die Abtrennung der genannten Verunreinigungen durch Destillation ist nur schwer und aufwendig möglich, denn sowohl Äthylenoxid als auch Tetrahydrofuran bilden mit einer Reihe von Kohlenwasserstoffen azeotrope Gemische. Die Abtrennung von Äthylenoxid aus der Mischung kann durch Hydrolyse mit einer wäßrigen Alkalilösung erfolgen. Ein Nachteil dieses Verfahrens besteht allerdings darin, daß die Hydrolyse unter Normaltemperatur sehr langsam verläuft und daß sich die entstehende alkalische Äthylenglykol-Lösung sehr schwer durch Vakuumrektifikation trennen läßt.

Die erwähnten Verfahren wurden bisher nur in Betracht gezogen, keines von ihnen wurde jedoch beschrieben noch im technischen Maßstab realisiert.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, Äthylenoxid und/oder Tetrahydrofuran in großtechnischem Maßstab weitestgehend und mit höheren Geschwindigkeiten als es nach dem bekannten Stand der Technik möglich ist, aus Kohlenwasserstoffgemischen, die beispielsweise bei der Kautschuksynthese anfallen, abzutrennen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur kontinuierlichen Extraktion von Äthylenoxid und/oder Tetrahydrofuran aus Gemischen flüssiger Kohlenwasserstoffe zu entwickeln, das den obigen Anforderungen genügt.

Erfindungsgemäß wird die kontinuierliche Extraktion von Äthylenoxid und Tetrahydrofuran aus einem Gemisch aliphatischer und aromatischer Kohlenwasserstoffe als Gegenstromextraktion durchgeführt und zwar so, daß die Extraktion mit Wasser oder wäßriger Lauge mit einer Konzentration $\leq 0,2$ molar bei einer Temperatur, die mindestens um 20°C unter dem Siedepunkt des ursprünglichen Kohlenwasserstoffgemisches liegt, mit einem Strömungsverhältnis der Kohlenwasserstoffmischung zu Wasser oder Laugelösung von $1 : 1,5$ bis $1 : 3$ durchgeführt wird, wobei die Kohlenwasserstoffmischung und die wäßrige Lösung durch die Einwirkung von Vibrationen in intensiven Kontakt gebracht werden.

Ein Vorteil des vorgeschlagenen Verfahrens besteht darin, daß damit eine hohe Geschwindigkeit des Extraktionsvorganges erreicht wird.

Bei Verwendung von Wasser als Extraktionsmittel erhält man eine Lösung von Äthylenoxid oder Tetrahydrofuran, die nur Spuren Lösungsmittel enthält und aus der man leicht Äthylenoxid und auch Tetrahydrofuran durch Destillation unter Normaldruck entfernen kann.

Die Verwendung von Lauge verbessert die Wirksamkeit der Extraktion. Die gewünschte Extraktionsgeschwindigkeit erreicht man nach der Erfindung durch Wirksamwerden einer Vibrationsbewegung bei einer Gegenstromanordnung der beiden Flüssigkeitsströme. Die geeignete Vibrationsbewegung und die geeignete Führung der Ströme beider Flüssigkeiten läßt sich z. B. im bekannten Vibrationsapparat für zwei flüssige Phasen nach den CSSR-Patenten 106 316, 132 022, 139 895 und dem CSSR-Urheberschein Nr. 156 164 erreichen.

Vorzugsweise wird die Gegenstrombewegung der Flüssigkeiten durch die Schwerkraft bewirkt, indem das Wasser und die wäßrige Natrium-

oder Kaliumhydroxid-Lösung nach unten sinkt, wogegen das Kohlenwasserstoffgemisch nach oben steigt und dabei vorteilhaft in Tropfenform verteilt wird. Die Vibration beider Flüssigkeiten verwirklicht man durch periodische Bewegung der Flüssigkeiten gegen die starren Wände, wobei entweder die Flüssigkeiten periodisch bewegt werden können und die festen Wände unbeweglich sind oder sowohl die Flüssigkeiten wie auch die Wände periodische Bewegungen ausführen.

Erfindungsgemäß werden beide Flüssigkeiten im Gegenstrom geführt und mit Hilfe der Vibrationen in engen Kontakt und intensive Turbulenz gebracht. Diese Bedingungen gewährleisten eine hohe Geschwindigkeit der Diffusion von Äthylenoxid und Tetrahydrofuran aus dem Kohlenwasserstoffgemisch in das Wasser oder die wäßrige Hydroxidlösung. Unter diesen Bedingungen kommt die chemische Reaktion der Hydrolyse von Äthylenoxid zu Äthylenglykol nicht zur Geltung, die im Vergleich zur Diffusion langsam verläuft und zwar auch im Falle der Hydroxidlösung.

Bei einem Strömungsverhältnis beider Flüssigkeiten in den Grenzen nach der Erfindung ist die Menge an Wasser oder wäßriger Hydroxidlösung ausreichend, um eine Senkung des Gehaltes an Äthylenoxid in der Mischung auf weniger als 1 ppm und der Konzentration an Tetrahydrofuran auf weniger als 1 Gew.-% zu bewirken. Die Wirksamkeit der Extraktion hinsichtlich jeder der beiden zu extrahierenden Komponenten wird nicht besonders durch die Anwesenheit einer dritten Komponente beeinflusst. Die Temperatur der Extraktion muß ausreichend niedrig sein, damit es bei der Vibration nicht zur Hohlraumbildung kommt. Eine besonders hohe Extraktionsgeschwindigkeit läßt sich erzielen, wenn beide Flüssigkeiten in senkrechter Richtung gegeneinander unter der Wirkung der Schwerkraft einwirken, wobei das Kohlenwasserstoffgemisch mittels Vibration in Tropfenform verteilt wird. Durch Vibrationsbewegung läßt sich die Bildung einer großen Kontaktfläche zwischen beiden Flüssigkeiten und gleichzeitig eine hohe Strömungsturbulenz

erreichen, ohne daß die Gegenstrombewegung wesentlich gestört wird. Dazu trägt besonders der Umstand bei, daß man durch Vibration Tropfen gleicher Größe feiner Fraktionen erhält, die eine Voraussetzung für eine wirkungsvolle Extraktion sind. Bei der Verteilung und Turbulenz durch Vibration ist die Bewegung der Flüssigkeiten gegen die Wände entscheidend. Sie entsteht dadurch, daß entweder die Wände unbeweglich sind, jedoch der fortschreitenden Bewegung der Flüssigkeit eine periodische Bewegung überlagert ist oder es bewegen sich periodisch die festen Wände, die dann der Flüssigkeit in der Umgebung eine periodische Bewegungskomponente mitteilen.

Eine überraschende Feststellung ist die hohe Wirksamkeit der Entfernung von Äthylenoxid aus dem Kohlenwasserstoffgemisch, die einen Abfall der Konzentration um 3 bis 4 Zehnerpotenzen darstellt. Weiterhin ist es die beträchtliche Variabilität der Betriebsparameter des Vibrationsextraktors, die es möglich macht, für eine geforderte Wirksamkeit des Prozesses eine solche Frequenz und Amplitude zu finden, bei der die Bildung beständiger Emulsionen vermieden wird.

Das Verfahren nach der Erfindung wird durch folgende Beispiele veranschaulicht.

Beispiel 1

In den Extraktor mit vibrierenden Böden mit gleichlaufender Bewegung der Böden von einem inneren Durchmesser des Arbeitsteiles von 4,8 cm und einer Höhe von 420 cm wurden im Gegenstrom 23,9 l/h einer Kohlenwasserstoffmischung, die 0,78 Gew.-% Äthylenoxid, 12,7 % Tetrahydrofuran, 59,2 Gew.-% Toluol, 27,3 Gew.-% Hexan enthält und 63,0 l/h Wasser geleitet. Die Temperatur der Flüssigkeit betrug 25° C. Der Extraktor enthielt 41 nichtrostende Böden mit kleinen Öffnungen vom Durchmesser 2,0 mm und einer Gesamtfläche von 7,9 % der Bodenfläche mit zwei kreisförmigen Durchgängen für die kontinuierliche Phase vom Durchmesser

11,5 mm und einer Gesamtfläche von 14,6 % der Bodenfläche. Am Ausgang des Extraktors wurde eine Äthylenoxidkonzentration in der Kohlenwasserstoffmischung unter 1 ppm und eine THF-Konzentration unter 1,8 Gew.-% erreicht. Der spezifische Durchfluß beider Flüssigkeiten durch den Extraktor, d. h. das Produkt beider Volumendurchflußmengen geteilt durch den Querschnitt des Arbeitsteils des Extraktors betrug 47,4 m/h, die mittlere Verweilzeit der Kohlenwasserstoffmischung im Extraktor 170 s.

Beispiel 2

In einen Vibrationsextraktor der gleichen Konstruktion wie im Beispiel 1 wurden im Gegenstrom 23,9 l/h einer Mischung von Kohlenwasserstoffen, die 0,69 Gew.-% Äthylenoxid, 16,05 Gew.-% Tetrahydrofuran, 58,2 Gew.-% n-Hexan und 25,06 Gew.-% Toluol enthält, und 46,0 l/h 0,1 N wäßrige NaOH-Lösung geleitet. Am Ausgang des Extraktors wurde Nullkonzentration an Äthylenoxid und 0,98 Gew.-% Tetrahydrofuran erreicht. Der spezifische Durchfluß beider Flüssigkeiten durch den Extraktor betrug 37,2 m/h. Die mittlere Verweilzeit der Kohlenwasserstoffmischung im Extraktor betrug 220 s.

Erfindungsanspruch

Verfahren zur kontinuierlichen extraktiven Entfernung von Äthylenoxid und/oder Tetrahydrofuran aus flüssigen Kohlenwasserstoffgemischen im Gegenstrom, gekennzeichnet dadurch, daß die Extraktion mit Wasser oder wäßriger Lauge einer Konzentration unter 0,2 molar bei einer Temperatur 20 °C unterhalb des Siedepunktes des Kohlenwasserstoffgemisches mit einem Strömungsverhältnis des Kohlenwasserstoffgemisches zu Wasser oder Lauge von 1 : 1,5 bis 1 : 3 durchgeführt wird, wobei beide Ströme durch Vibrationen in intensiven Kontakt gebracht werden.