



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 03.06.1970 (P. 141074)

Pierwszeństwo: 04.06.1969 Niemiecka
Republika Demokratyczna

Zgłoszenie ogłoszono: 25.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 28.02.1976

MKP C07c 7/10

Int. Cl.² C07C 7/10

CZYTELNIJA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht”, Leuna
(Niemiecka Republika Demokratyczna)

Sposób otrzymywania czystych węglowodorów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania czystych węglowodorów zwłaszcza węglowodorów aromatycznych z mieszanin węglowodorów zawierających parafiny i/albo nafteny oraz węglowodory aromatyczne, drogą selektywnej ekstrakcji i/albo destylacji ekstrakcyjnej.

Wzrastającego zapotrzebowania nowoczesnej techniki na niskowrzące węglowodory aromatyczne nie można już pokryć z powszechnego dotychczas źródła jakim jest smoła z węgla kamiennego. Zaczęto więc wykorzystywać w tym celu inne mieszaniny techniczne węglowodorów. Tego rodzaju mieszaniny techniczne węglowodorów występują np. podczas wytłewania lub uwodorniania węgla brunatnego lub podczas reformowania naturalnych lub syntetycznych benzyn.

Ze względu na wzrastające znaczenie węglowodorów aromatycznych dla przemysłu chemicznego opracowano znane ze stanu techniki, liczne sposoby otrzymywania takich substancji z mieszanin wieloskładnikowych związków organicznych. Obok faworyzowanych dawniej metod destylacji rafinacyjnej albo destylacji azeotropowej a także krystalizacji i adsorpcji znalazły zastosowanie w ostatnim czasie na skalę przemysłową sposoby oparte na ekstrakcji przy zastosowaniu selektywnych rozpuszczalników.

W świetle takiego rozwoju nie jest zaskakujący fakt, że znane są liczne rozpuszczalniki oddzielające aromatyczne węglowodory z mieszanin wieloskładnikowych, charakteryzujące się mniej lub bardziej

2

wysoką selektywnością, dużą zdolnością rozpuszczania, małą rozpuszczalnością rozpuszczalnika w fazie rafinatu, dużą gęstością, niską lepkością, dużą rozpiętością punktów wrzenia w stosunku do izolowanych węglowodorów aromatycznych oraz wysoką odpornością termiczną i chemiczną.

Jako odpowiednie do tego celu rozpuszczalniki znane są na przykład: glikol dwuetylenowy, (Patent Stanów Zjednoczonych nr 2 302 283; H. W. Grote, Chem. Engng. Progr. 54, 43 ff, (1958)), glikol trójetylenowy, węglan propylenu, 1,1-dwuhydroksy-czterowodorotiofen (H. Voetter i W. C. G. Kusters, Erdöl u. Ko. 19 (4), 267 ff.), N-metylopipolidon (DAP 47 411; DAP 55 104; K. H. Eisenlohr, Proc. 6th Wld. Petr. Congr., Sect. IV, str. 25 ff.), (1963), jednometyloformamid (DWP 13 661; DWP 17 802; K. Smeykal i M. Köthling, Chem. Techn. 13, 403 ff.), (1961), dwumetyloformamid, dwumetyloacetamid, butyrolakton, morfolina (E. Cinelli, P. L. Girotti i R. Tesei, Proc. 6th Wld. Petr. Cong. Sect. IV, str. 45 ff.), (1963), piperazyny, sulfotlenek metylowy (C. Raimbault, B. Choffé, F. P. Navarre i M. Lucas, Erdöl u. Ko., (5), 275 ff.), (1968), furfuroł, ketodioskany, jedno-, dwu-, trójetanoloamina i inne.

Rozpuszczalniki te różnią się często bardzo znacznie pod względem właściwości oczekiwanych od idealnego rozpuszczalnika, przy czym najczęściej rozpuszczalniki o dużej selektywności cechuje mała odporność chemiczna i termiczna. Odwrotnie zaś

rozpuszczalniki o dużej odporności chemicznej i termicznej mają tylko niewielką selektywność.

Powszechnie znany jest fakt, że w przypadku rozpuszczalników o dużej zdolności rozpuszczania charakteryzujących się dużą odpornością termiczną wprowadza się rozpuszczalnik pomocniczy powodujący zwiększenie selektywności. Jako rozpuszczalniki pomocnicze przydatne okazały się woda, glikol, glikol dwuetylenowy i inne związki łańcuchowe zawierające jedną lub więcej grup hydroksylowych albo w kombinacji z grupami aminowymi. Stosowanie takich kombinacji rozpuszczalników warunkuje jednak zwiększoną stabilność chemiczną mieszaniny rozpuszczalników, ponieważ wzajemne oddziaływanie wody lub innych związków zawierających grupy hydroksylowe na rozpuszczalniki pierwotne prowadzi często do zmian chemicznych tych substancji albo powoduje w mniejszym lub większym stopniu korozję. Z tego powodu urządzenia techniczne muszą być budowane w całości lub na odcinkach szczególnie narażonych, ze specjalnych stopowych materiałów powierzchniowych. Wynika stąd wyraźny i nieunikniony wzrost kosztów instalacji i agregatów.

Celem wynalazku jest uniknięcie tych wad i opracowanie sposobu otrzymywania czystych węglowodorów, a zwłaszcza węglowodorów aromatycznych, z mieszanin węglowodorów zawierających parafiny i/lub nafteny oraz węglowodory aromatyczne, drogą selektywnej destylacji ekstrakcyjnej przy użyciu odpowiednich rozpuszczalników.

Zadaniem wynalazku jest znalezienie rozpuszczalnika albo mieszaniny rozpuszczalników, który przy jednocześnie dobrej zdolności rozpuszczania i selektywności jest chemicznie odporny i — także w mieszaninie z rozpuszczalnikami pomocniczymi — ma znacznie mniejsze działanie korodujące.

Według wynalazku stwierdzono, że otrzymywanie czystych węglowodorów, zwłaszcza węglowodorów aromatycznych z mieszanin węglowodorów drogą selektywnej ekstrakcji nie sprawia żadnych trudności, jeżeli jako selektywny rozpuszczalnik stosuje się N-podstawiony ϵ -kaprolaktam.

Jako selektywne rozpuszczalniki stosuje się np. ϵ -kaprolaktamy, w których atom azotu w pierścieniu laktamu związany jest z grupami alkilowymi, cykloalkilowymi, hydroksyalkilowymi, lub alkoksyalkilowymi, N-podstawione laktamy kwasu ϵ -aminokapronowego mogą zawierać podstawniki przy atomach węgla pierścienia laktamowego.

W celu podwyższenia selektywności korzystne jest stosowanie rozpuszczalników według wynalazku w mieszaninie z rozpuszczalnikiem pomocniczym. Jako rozpuszczalniki tego typu przydatne okazały się woda, glikol, glikol dwuetylenowy i inne związki łańcuchowe zawierające jedną lub kilka grup wodorotlenowych albo w kombinacji z grupami aminowymi.

Jako rozpuszczalnik pomocniczy szczególnie nadaje się woda, dodawana w ilości 0—50%-objętościowych, korzystnie 15—40%-objętościowych, w odniesieniu do mieszaniny rozpuszczalników.

Jako rozpuszczalniki pomocnicze stosować można także korzystnie łańcuchowe, zawierające grupy hydroksylowe węglowodory, zwłaszcza glikol etyle-

nowy. Udział glikolu może wtedy wynosić 0—70%-objętościowych, w odniesieniu do mieszaniny rozpuszczalników. Jako rozpuszczalniki selektywne nadają się szczególnie N-alkilo- ϵ -kaprolaktamy, przy czym zastosowanie mają zwłaszcza kaprolaktamy zawierające rodniki niskoalkilowe, korzystnie o 1—4 atomach węgla. Szczególnie korzystne jest stosowanie N-metylo- ϵ -kaprolaktamu.

Bardzo odpowiednią kombinację rozpuszczalników stanowi mieszanina rozpuszczalników składająca się z N-metylo- ϵ -kaprolaktamu i wody lub glikolu etylenowego.

Jako rozpuszczalniki bardzo dobre własności wykazują także N-cyanoalkilo- ϵ -kaprolaktamy, a zwłaszcza N-(β -cyanoetylo)- ϵ -kaprolaktam.

Odpowiednimi produktami wyjściowymi do otrzymywania czystych węglowodorów aromatycznych są występujące w skali technicznej w dużych ilościach benzyny reformowane, frakcje kondensatu z pirolizy, benzyny pierwszej destylacji, benzyny krakowe, odpowiednie frakcje produktów ciekłych z koksovania węgla brunatnego lub kamiennego, produkty uwodornienia z przeróbki ropy naftowej lub smoły itd.

Produkty wyjściowe można poddawać oczyszczaniu w znany sposób, np. drogą katalitycznej rafinacji uwadarniającej lub za pomocą ziemi bielącej albo poddawane obróbce wstępnej przy użyciu innych znanych środków. W celu uniknięcia niepotrzebnego obciążenia aparatury ekstrakcyjnej korzystne jest ograniczenie mieszaniny węglowodorów do zakresu temperatur wrzenia wymaganych węglowodorów aromatycznych. Celowe jest więc uprzednie oddzielenie drogą destylacji składników wrzących poniżej około 70°C i powyżej około 160°C.

Najprostszym sposobem prowadzenia ekstrakcji jest powszechnie stosowany sposób ekstrakcji cieczy cieczą w kolumnach ekstrakcyjnych, przy czym zamiast kolumny można zainstalować serię mieszalników, pomiędzy którymi znajdować się będą oddzielacze pracujące w przeciwnym kierunku. Stosowanie rozpuszczalnika według wynalazku nie ogranicza się do określonej formy rozwiązania technologicznego, lecz nadaje się z zasady do wszystkich znanych sposobów prowadzenia ekstrakcji i/lub destylacji ekstrakcyjnej.

Ekstrakcję przy użyciu rozpuszczalników według wynalazku można prowadzić w normalnej lub także umiarkowanej podwyższonej temperaturze. Skuteczność ekstrakcji można jeszcze zwiększyć w znany sposób przez recyrkulację części uzyskiwanych w procesie czystych węglowodorów aromatycznych, osiągając ich wzbogacenie, a tym samym polepszenie czystości wydzielanych mieszanin węglowodorów aromatycznych.

Dla polepszenia wyników ekstrakcji korzystne jest także stosowanie dodatkowego, wrzącego daleko poza zakresem wrzenia uzyskiwanych węglowodorów aromatycznych, nie mieszanego z rozpuszczalnikiem, nie rozpuszczającego się w nim w ogóle lub tylko bardzo nieznacznie rozpuszczalnika kompensującego, albo stosowanie orosienia mieszanego z węglowodorów aromatycznych i alifatycznych.

Otrzymane ekstrakty składające się z mieszaniny

rozpuszczalników węglowodorów aromatycznych oddziela się w znany sposób przez destylację, przy czym rozpuszczalnik powraca zawsze do procesu ekstrakcji. Uzyskana mieszanina węglowodorów aromatycznych może być rozdzielana na poszczególne składniki przez dalszą obróbkę destylacyjną.

Rafinaty składające się głównie z węglowodorów alifatycznych mogą znaleźć różnorodne zastosowanie po uprzednim usunięciu rozpuszczonego w nich w niewielkiej ilości rozpuszczalnika np. przez przemycanie wodą. Korzystne jest także oddzielanie poddawanych obróbce mieszanin węglowodorów alifatycznych i aromatycznych za pomocą znanych w zasadzie kombinacji ekstrakcji cieczy cieczą i destylacji ekstrakcyjnej.

Rozpuszczalniki według wynalazku wyróżniają się szczególnie wysoką odpornością termiczną oraz równie dużą odpornością chemiczną w obecności wody lub glikolu albo innych zawierających grupy hydroksylowe związków łańcuchowych. Należy równocześnie podkreślić wybitnie małe działanie korozyjne. Tak np. poddano blachę kotłową (C 15) działaniu mieszaniny N-metylo-ε-kaprolaktamu z wodą w ciągu 28 dni w temperaturze 100° C, określając korozję liniową przypadającą na okres jednego roku, po czym uzyskane wartości porównano z wynikami otrzymanymi z badań prowadzonych w takich samych warunkach, lecz przy uży-

Przykład I. Mieszaninę składającą się z 50% — objętościowych benzenu i 50% — objętościowych heksanu wymieszano energicznie w temperaturze pokojowej z czterokrotną objętością mieszaniny składającej się z 75% N-metylo-ε-kaprolaktamu i 25% wody. Po obróbce trwającej 30 minut oddzielono dwie szybko powstające fazy i oznaczono analitycznie podział benzenu i heksanu w obu fazach.

Podział przedstawiono w tabeli 2.

Podobnie jak w dalszych tabelach zawartości podane w procentach pod literą a) odnoszą się zawsze do wprowadzonych do procesu objętości węglowodorów, zaś zawartości podane w % — objętościowych

Tabela 2

Rafinat			
heksan		benzen	
% a)	% -objętościowe b)	% a)	% -objętościowe b)
83,4	74,3	24,6	25,7
Ekstrakt			
heksan		benzen	
% a)	% -objętościowe b)	% a)	% -objętościowe b)
16,6	18,1	75,4	82,0

Tabela 1.

		Korozja w mm/rok	Uwagi
1. N-metylo-ε-kaprolaktam	25% H ₂ O	0,01	lekka korozja punktowa
2. N-(β-cyanoetylo)-2-kaprolaktam	20% H ₂ O	0,09	korozja punktowa
3. N-metylopirolidon	25% H ₂ O	0,32	silna korozja powierzchniowa
4. jednometyloformamid	10% H ₂ O	2,11	korozja powierzchniowa i silna ospowatość

ciu znanych mieszanin rozpuszczalników. Uzyskano wartości podane w tabeli 1.

Duża odporność chemiczna oraz związane z nią niezwykle niskie działanie korozyjne stanowią zasadniczą zaletę rozpuszczalników według wynalazku.

Właściwości fizyczne np. N-metylo-ε-kaprolaktamu: Temperatura wrzenia 105—106°C (10 Tr albo 235°C) 760 Tr, gęstość d_4^{25} 1,0154; współczynnik załamania n_D^{25} 1,4810; N-etylo-ε-kaprolaktamu: temperatura wrzenia 123—124°C/15 Tr, d_4^{25} 0,986; n_D^{25} 1,4775, lub N-(β-cyanoetylo)-ε-kaprolaktamu: temperatura wrzenia 140—142°C/0,4 Tr, n_D^{25} 1,4895, zwłaszcza tych wysokie temperatury wrzenia powodują, że rozpuszczalniki te można łatwo przystosować do różnych warunków i umożliwiają łatwe oddzielenie destylacyjne ekstrahowanych związków aromatycznych.

Wymienione substancje wyróżniają się poza tym wysoką zdolnością wydzielania węglowodorów aromatycznych i w zależności od dodawanego rozpuszczalnika pomocniczego silnie wzrastającą selektywnością.

Korzystna jest także możliwość łatwego i taniego wytwarzania rozpuszczalników według wynalazku w oparciu o takie surowce jak ε-kaprolaktam, ε-kaprolakton, cykloheksanon oraz alkohole, aminookalkany, akrylonitryl, tlenek etylenu itd,

pod literą b) wyrażają absolutną zawartość w fazach bez rozpuszczalnika.

Przykład II. Mieszaninę benzenu z n-heksanem opisaną w przykładzie I, wytrząsano w temperaturze pokojowej z czterokrotną objętością mieszaniny składającej się z 60% N-metylo-ε-kaprolaktamu i 40% glikolu.

Podział węglowodorów w fazie ekstraktu i rafinatu przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3

Rafinat			
heksan		benzen	
% a)	% -objętościowe b)	% a)	% -objętościowe b)
54,0	84,5	19,8	15,5
Ekstrakt			
heksan		benzen	
% a)	% -objętościowe b)	% a)	% -objętościowe b)
46,0	33,3	80,2	66,8

Przykład III. Mieszaninę benzenu z n-heksanem opisaną w przykładzie I, wytrząsano w temperaturze pokojowej z czterokrotną objętością mieszaniny składającej się z 65% N-etylo-ε-kaprolaktamu i 35% wody. Stwierdzono następujący podział wę-

Tabela 4

Rafinat			
heksan		benzen	
% a)	%-objętościowe b)	% a)	%-objętościowe b)
85,4	63,8	45,6	36,2
Ekstrakt			
heksan		benzen	
% a)	%-objętościowe b)	% a)	%-objętościowe b)
14,6	19,5	54,4	80,5

głowodorów w fazie rafinatu i w fazie ekstraktu, przedstawiony w tabeli 4.

Przykład IV. Mieszaniny o zmiennej ilości benzenu i heksanu poddawano w temperaturze 40°C obróbce jak w przykładzie I, z dodatkiem jednako-

nymi przechodził do przeparnika, w którym węglowodory aromatyczne wraz z częścią wody oddzielane są przez destylację od N-metylo-ε-kaprolaktamu. Schłodzoną i skroploną mieszaninę węglowodorów aromatycznych i wody rozdzielono w separatorze. Otrzymano mieszaninę węglowodorów aromatycznych o czystości ponad 99%, z której część rozdzielano drogą dalszej destylacji na benzen i toluen, a część wprowadzono ponownie do ekstraktora. Rozpuszczalnik nie zawierający węglowodorów aromatycznych uzupełniano wodą, doprowadzając go do pierwotnego składu i przekazywano ponownie do kolumny ekstrakcyjnej. Węglowodory alifatyczne uwolnione maksymalnie od węglowodorów aromatycznych odciganano na głowicy kolumny jako rafinat. Rafinat zawierał jeszcze tylko 2% węglowodorów aromatycznych i nieznacz-

Tabela 5

Mieszanina wsadowa		Rafinat			
benzen		heksan		benzen	
%-objętościowe	%-objętościowe	% a)	%objętościowe b)	% a)	%objętościowe b)
20	80	97,1	91,8	34,5	8,2
50	50	53,3	75,3	17,5	24,7
Ekstrakt					
heksan		benzen			
% a)	%-objętościowe b)	% a)	% -objętościowe b)		
2,9	15,2	65,5	84,8		
46,7	36,2	82,5	63,8		

wej objętości N-(β-cyanoetylo)-ε-kaprolaktamu.

W tabeli 5 zestawione są wyniki.

Przykłady I do IV ilustrują doskonałą zdolność ekstrakcji rozpuszczalników według wynalazku w stosunku do węglowodorów aromatycznych. We wszystkich przypadkach widoczne jest przy jednostopniowym sposobie pracy wyraźne wzbogacenie benzenu w fazie ekstraktu, a tym samym możliwość selektywnej ekstrakcji składników aromatycznych z mieszanin z węglowodorami alifatycznymi, zwłaszcza w procesach wielostopniowych.

Przykład V. W kolumnie ekstrakcyjnej poddano ekstrakcji mieszaninę węglowodorów o zakresie temperatur wrzenia 60–95°C, składającą się z 58,7% benzenu, 4,1% toluenu oraz 37,2% węglowodorów niearomatycznych z grupy parafin i nftenów przy użyciu mieszaniny rozpuszczalników złożonej z 70%-objętościowych N-metylo-ε-kaprolaktamu i 30%-objętościowych wody. Mieszaninę wsadową wprowadzono do kolumny mniej więcej w środku, podczas gdy w górnej części kolumny doprowadzany był rozpuszczalnik w czterokrotnej objętości. Rozpuszczalnik spływał w dół w przeciwnym kierunku do unoszącej się ku górze mieszaniny węglowodorów, wzbogacając się przy tym w węglowodory aromatyczne. Tuż nad wylotem fazy ekstrakcyjnej wprowadzono oroszenie węglowodorów aromatycznych stanowiące mieszaninę benzenu i toluenu, nie zawierającą węglowodorów alifatycznych, w ilości odpowiadającej mieszaninie wsadowej. Rozpuszczalnik obciążony węglowodorami aromatycz-

35 ilość (około 1%) rozpuszczalnika, N-metylo-ε-kaprolaktam oddzielono przez przemycanie w przeciwnym kierunku wodą w małej kolumnie ekstrakcyjnej, a następnie dodano do rozpuszczalnika wprowadzonego ponownie do kolumny.

40 Przykład VI. Mieszaninę wsadową o składzie analogicznym jak w przykładzie V poddawano ekstrakcji przy użyciu 3,5-krotnej objętości mieszaniny składającej się z 55%-objętościowych N-metylo-ε-kaprolaktamu i 45% glikolu, przy czym otrzymywano rafinat nie zawierający węglowodorów aromatycznych. Ekstrakt zawierający jeszcze 14,7% węglowodorów alifatycznych wprowadzano do kolumny destylacyjnej, przy czym zawarte jeszcze węglowodory alifatyczne wraz z nieznaczną ilością węglowodorów aromatycznych odchodziły jako frakcja szczytowa, która służyła z kolei częściowo jako odcinek dla kolumny destylacyjnej, częściowo zaś recykulowana była do agregatu ekstrakcyjnego. Produkt z fazy błotnej kolumny destylacyjnej nie zawierał węglowodorów alifatycznych i rozdzielany był w jednej z dalszych kolumn na mieszaninę benzenowo-toluenową (frakcja szczytowa) i aromatyczną mieszaninę rozpuszczalników (faza błotna). Rozpuszczalnik recykulowano do aparatury ekstrakcyjnej, a mieszaninę benzenu z toluenem rozdzielano za pomocą destylacji na czyste węglowodory. W ten sposób możliwe było oddzielenie z mieszaniny wsadowej praktycznie całkowitej ilości węglowodorów aromatycznych w postaci czystych produktów,

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania czystych węglowodorów, zwłaszcza węglowodorów aromatycznych, z mieszanin węglowodorów zawierających parafiny i/albo nafteny oraz węglowodory aromatyczne, drogą selektywnej ekstrakcji i/albo destylacji ekstrakcyjnej, **znamienny tym**, że jako selektywny rozpuszczalnik stosuje się N-podstawiony ϵ -kapolaktam.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że N-podstawiony ϵ -kapolaktam stosuje się w mieszaninie z rozpuszczalnikiem pomocniczym.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik pomocniczy stosuje się wodę w ilości 0—50%—objętościowych, korzystnie 15—40%—objętościowych w odniesieniu do mieszaniny rozpuszczalników.

4. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik pomocniczy stosuje się węglowodór łańcuchowy zawierający grupy hydroksylowe, korzystnie glikol etylenowy.

5 5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że jako selektywny rozpuszczalnik stosuje się N-alkilo- ϵ -kapolaktam z resztą alkilową o 1—4 atomach węgla.

10 6. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że jako selektywny rozpuszczalnik stosuje się N-metylo- ϵ -kapolaktam.

15 7. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że jako selektywny rozpuszczalnik stosuje się N-cyanoalkilo- ϵ -kapolaktam, korzystnie N(β -cyjanoetylo)- ϵ -kapolaktam.