



SZABADALMI LEÍRÁS

177372

Bejelentés napja: 1975. V. 20.

(SA-2794)

Olaszországi elsőbbsége:
1974. V. 21. (23 011 A/74)

Közzététel napja: 1981. III. 28.

Megjelent: 1982. VIII. 31.

Nemzetközi osztályozás:
C 07 C 7/00

Feltalálók:

Rescalli Carlo vegyész-szakértő, Pacifico Antonio, vegyész-szakértő, S. Donato
Milanese, Olaszország

Szabadalmas:

Snamprogetti S. p. A. Milano,
Olaszország

Eljárás C_{2-6} -alkinek eltávolítására telített szénhidrogénekből, olefin- vagy dién-szénhidrogénekből vagy ezeknek a szénhidrogéneknek az elegyeiből

1

2

A találmány tárgya eljárás C_{2-6} -alkinek eltávolítására telített szénhidrogénekből, olefin- vagy dién-szénhidrogénekből vagy ezeknek a szénhidrogéneknek az elegyeiből.

A találmány elsősorban propin, 1-butin, 2-butin, vinilacetilén, diacetilén, acetilén eltávolítására szolgáló eljárás a felsorolt szénhidrogéneknek butadiénnel, propilénnel, etilénnel alkotott elegyéből, vagy ezeknek a megfelelő szénatomszámú telített és/vagy olefin szénhidrogénnel alkotott elegyéből.

A találmány szerinti eljárás különösen jól alkalmazható a következő célokra:

1. propin, 1-butin, vinil-acetilén és/vagy diacetilén eltávolítására butadiénből, vagy butadiénnek az azonos szénatomszámú telített és/vagy olefin szénhidrogénnel alkotott elegyéből,

2. propin eltávolítására propilénből, vagy propilénnek az azonos szénatomszámú telített és/vagy olefin szénhidrogénnel alkotott elegyéből,

3. acetilén eltávolítására etilénből vagy etilénnek etánnal alkotott elegyéből.

Ismeretes, hogy a legtöbb felhasználási területen a telített szénhidrogéneknek, az olefin- és különösen a dién-szénhidrogéneknek nem szabad C_{2-6} -alkinek tartalmazniuk, például a butadién monomerben ≤ 50 p. p. m. mennyiségben lehetnek jelen a C_{2-6} -alkinek. Ez a megkötés azért szüksé-

ges, mert a polimerizációs katalizátorokra a C_{2-6} -alkinek mérgező hatást gyakorolnak.

A C_{2-6} -alkinek eltávolítására már javasoltak és jelenleg is használnak néhány módszert, például,

5

- szelektív hidrogénezést,
- frakcionált desztillációt,
- alkalmas oldószerek jelenlétében végbemenő extraktív desztillációt.

A fenti módszerek önmagukban vagy kombinációjukban lehetővé teszik a C_{2-6} -alkinek elkülönítését, de az alkalmazásukkal járó nagy költségek és/vagy speciális berendezések szükségessége miatt nem gazdaságosak.

Az 1 180 239. sz. nagybritanniai szabadalmi leírásból ismert továbbá savas jellegű műgyanták alkalmazása szénhidrogénelegyekből alkinszenyveződések eltávolítására, a 271 381. sz. német szabadalmi leírásban pedig víz addicionálást tartalmazó eljárást írnak le.

Azt tapasztaltuk, hogy a C_{2-6} -alkineket teljesen eltávolíthatjuk az ismert eljárásoktól eltérő módon és ezzel egyidejűleg jelentős gazdasági előnyöket érünk el.

A találmány tárgya tehát eljárás C_{2-6} alkinek eltávolítására a fentiekben említett szénhidrogénektől oly módon, hogy a C_{2-6} -alkineket alkohollal – célszerűen metanollal – vagy valamilyen glikollal – célszerűen etilén-glikollal vagy dietilén-glikol-

lal – valamilyen merkuriionokat tartalmazó savas ioncserélő gyanta jelenlétében szelektív módon éte-
rezzünk. Ezt követően a képződött étereket egy-
szerű és gazdaságos módon, például rektifikációval
eltávolítjuk. Az alkalmazott ioncserélő gyanta mint
ezt már fent említettük, savas karakterű és előnyö-
sen szulfonsavcsoportokat tartalmaz ($-\text{SO}_3\text{H}$ cso-
portokat hordozó gyanták például a polisztirol,
divinil-benzol vagy a fenolgyanták), de olyan gyan-
tákat is használhatunk, melyek $-\text{COOH}$ csoporto-
kat tartalmaznak. A merkuriionokat merkurisók,
különösen merkuri-nitrát vagy merkuri-acetát for-
májában visszük fel a gyantára, a merkuriionok
gyantán levő mennyisége kisebb lehet, mint a
gyanta teljes kationcserélő kapacitása. A találmány
szerinti eljárással tisztítandó szénhidrogének paraf-
fin-szénhidrogének, olefin-szénhidrogének és konju-
gált diének (különösen a butadién, propilén és
etilén) lehetnek.

Az étevezést tág hőmérséklet-határokon belül
végezhetjük, azonban előnyösen -20°C és 80°C
közötti hőmérséklet-tartományon belül, célszerűen
 $+20^\circ\text{C}$ és 60°C közötti hőmérséklet-tartományon
belül dolgozunk, célszerűen valamilyen hagyomá-
nyos ioncserélő gyantát tartalmazó oszlopot hasz-
nálunk, és az alkalmazott nyomást úgy választjuk
meg, hogy a reakcióelegy cseppfolyós halmazállapo-
tú legyen. A tartózkodási idő 2–30 perc. Az alko-
holt vagy glikolt a sztöchiometrikus mennyiséghez
képest célszerűen feleslegben alkalmazzuk a C_{2-6} -
-alkinre vonatkoztatva, gyakorlatilag elegendő, ha
az alkohol és az összes C_{2-6} -alkin mólarányát
1,05–2,0 között tartjuk.

Azt tapasztaltuk továbbá, hogy a fentiekben
leírt – merkuriionokat tartalmazó – ioncserélő
gyanta jelenlétében a C_{2-6} -alkinek 1–5 szénatomos
alkanollal oly módon reagálnak, hogy kvantitatív
mennyiségben addíciós vegyületet képeznek (első-
sorban vinilezési vagy étevezési reakciók), ezeket a
termékeket ezután egyszerűen desztillációval eltávo-
líthatjuk, az éterekre leírtakkal analóg módon.

Ezek a reakciók mind gázfázisban, mind pedig
folyadékfázisban végbemennek.

A találmány szerinti eljárást az alábbi kiviteli
példákkal szemléltethetjük anélkül, hogy oltalmi
körünket azokra korlátoznánk.

1. példa

Merkuri-nitrát-monohidrát 3 súly%-os vizes olda-
tának 400 ml-éhez 100 g $-\text{SO}_3\text{H}$ csoportot tartal-
mazó Amberlist 15 típusú gyantát adunk (sztirol-
divinil-benzol kopolimer utólagos szulfonálásával
előállított gyanta).

Az elegyet egy órán át keverjük, majd vákuum-
ban szűrjük, és a szűrőn levő maradékot metanollal
mossuk, szintén vákuumban.

A fentiekben leírt módon kezelt gyanta egy
részét egy 20 cm^3 térfogatú reaktorba adagoljuk,
mely reaktor hőmérsékletét termosztálással 40°C
hőmérsékleten tartjuk. Ugyanebbe a reaktorba 5
atmoszféra nyomáson $100\text{ cm}^3/\text{óra}$ térfogat áram-
mal folyamatosan 1,05 súly% butint, súlyra vonat-
koztatva 1,350 ppm vinil-acetilént és olyan mennyi-

ségű metanolt tartalmazó butadiént szívátunk, hogy
az alkoholnak az összes C_{2-6} -alkinre vonatkoztatott
mólaránya 1,7 legyen.

A reaktor kivezető nyílásánál vett folyékony
mintákban a C_{2-6} -alkinek koncentrációja ≤ 10 ppm
(súlyra vonatkoztatva).

2. példa

Az 1. példában leírt reaktorba 30°C
hőmérsékleten és 4 atmoszféra nyomáson dolgozva,
folyamatosan 1,2 súly% propint, a súlyra vonatkoz-
tatva 150 ppm vinil-acetont és 200 ppm 2-butint,
valamint annyi metanolt tartalmazó butadiént
szívátunk $200\text{ cm}^3/\text{óra}$ térfogatárammal, hogy az
alkohol és a C_{2-6} -alkinek mólaránya 1,25 legyen.

A reaktor kivezető nyílásánál vett folyékony
mintákban a C_{2-6} -alkinek koncentrációja ≤ 10 ppm
(súlyra vonatkoztatva).

3. példa

Az 1. példában leírt reaktorba, 30°C
hőmérsékleten és 10 atmoszféra nyomáson folya-
matosan 0,5 súly% propint és annyi metanolt
tartalmazó propilént szívátunk $100\text{ cm}^3/\text{óra}$ térfog-
atárammal, hogy az alkohol és a C_{2-6} -alkin mól-
aránya 1,15 legyen. A reaktor kivezető nyílásánál
vett folyékony mintákban a propin koncentrációja
 ≤ 10 ppm (a súlyra vonatkoztatva).

4. példa

Egy alkalmas 150 cm^3 térfogatú termosztált
reaktorban (9) dolgozunk, amihez a következő vez-
etékek csatlakoznak (lásd az 1. ábrát):

(1) a reaktor alján a C_{2-6} -alkinekben gazdag
fázisú szén-szénhidrogén áram bevezetésére szolgáló
vezeték,

(2) a reaktor tetején ugyanolyan gázfázisú
szénhidrogénáram kezelés utáni elvezetésére szol-
gáló vezeték,

(3) a reaktor tetején csak alkoholból, vagy
alkohol és éterek elegyéből álló folyékony áram
bevezetésére szolgáló vezeték, valamint a reaktor
alján az alkoholból és az éterekből álló folyékony
áramnak egy tartályba (8) egy szívató (4) segítségével
történő elvezetésére szolgáló vezeték.

Ezt az utóbbi áramot teljesen vagy részben
szivattyú (7) segítségével egy vezetéken (3) át
visszavezetjük a reaktorba, lecsapolt mennyiséget
(5) azonos mennyiségű friss alkohollal (6) helyette-
sítjük.

A fenti reaktorba (9) 50 g merkurisóval elő-
kezelt gyantát (lásd 1. példa) adagolunk, majd a
gyantát metanollal teljesen benedvesítjük (a meta-
nolt a leszívató vezetéken (4) távolítjuk el).

A termosztálással 50°C -on tartott reaktorba (a
termosztáló folyadék egy alsó vezetéken (10) lép
be és egy felső vezetéken (11) lép ki) 1 atmosz-

féra nyomáson 0,1 súly% propint tartalmazó propilént 20 g/óra tömegárammal adagolunk a bevezető vezetékben (1), míg körülbelül 50 g/óra tömegárammal távolítjuk el folyadék áramot az alsó vezetéken (4). Ezt a folyadékáramot teljes egészében visszavezetjük a reaktor tetején levő bevezető nyíláson (3).

A reaktor kivezető nyílásánál vett gázalmazállapotú mintákban a propin koncentrációja 10 ppm (súlyra vonatkoztatva).

5. példa

A 3. példa szerinti eljárást ismételjük meg, azzal az eltéréssel, hogy metanol helyett etanolt alkalmazunk. Az etanol/C₂₋₆-alkin molaránya 2 : 1.

A kapott eredmény azonos a 3. példában megadottakkal.

6. példa

A 3. példa szerinti eljárást ismételjük meg, azonban metanol helyett etilénlikolt használunk. Az etilénlikol/C₂₋₆-alkin molaránya 2 : 1. Az eredmény azonos a 3. példában megadottakkal.

Szabadalmi igénypontok:

1. Eljárás C₂₋₆-alkinek eltávolítására telített szénhidrogénekből, olefin-, vagy dién-szénhidrogé-

nekből, vagy ezeknek a szénhidrogéneknek az elegyéből, merkuriionokat tartalmazó savas ioncserélő gyantán, 20–80 °C hőmérsékleten, azzal jellemezve, hogy a telített szénhidrogénekben, olefinekben, vagy diénekből, vagy ezek elegyében levő C₂₋₆-alkineket valamely 1–5 szénatomos alkanollal vagy 1–5 szénatomos alkilénlikollal reagáltatjuk, és a terméket ismert módon – előnyösen desztillációval – elkülönítjük.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás fogatosítási módja, azzal jellemezve, hogy C₂₋₆-alkinként propint, 1-butint, 2-butint, vinil-acetilént, diacetilént, acetilént távolítunk el butadiénből, propilénből, etilénből, vagy a felsoroltakkal azonos szénatomszámú, telített szénhidrogének és/vagy olefinek elegyéből.

3. Az 1. igénypont szerinti eljárás fogatosítási módja, azzal jellemezve, hogy C₂–C₆-alkinként propint, 1-butint, 2-butint, vinil-acetilént és/vagy diacetilént távolítunk el butadiénből, vagy butadién és azonos szénatomszámú telített szénhidrogének és/vagy olefinek elegyéből.

4. Az 1. igénypont szerinti eljárás fogatosítási módja, azzal jellemezve, hogy C₂₋₆-alkinként propint távolítunk el propilénből, vagy propilénnek azonos szénatomszámú telített szénhidrogénből vagy annak olefinnel alkotott elegyéből.

5. Az 1. igénypont szerinti eljárás fogatosítási módja, azzal jellemezve, hogy C₂₋₆-alkinként acetilént távolítunk el etilénből, vagy annak etánnal alkotott elegyéből.

1/1

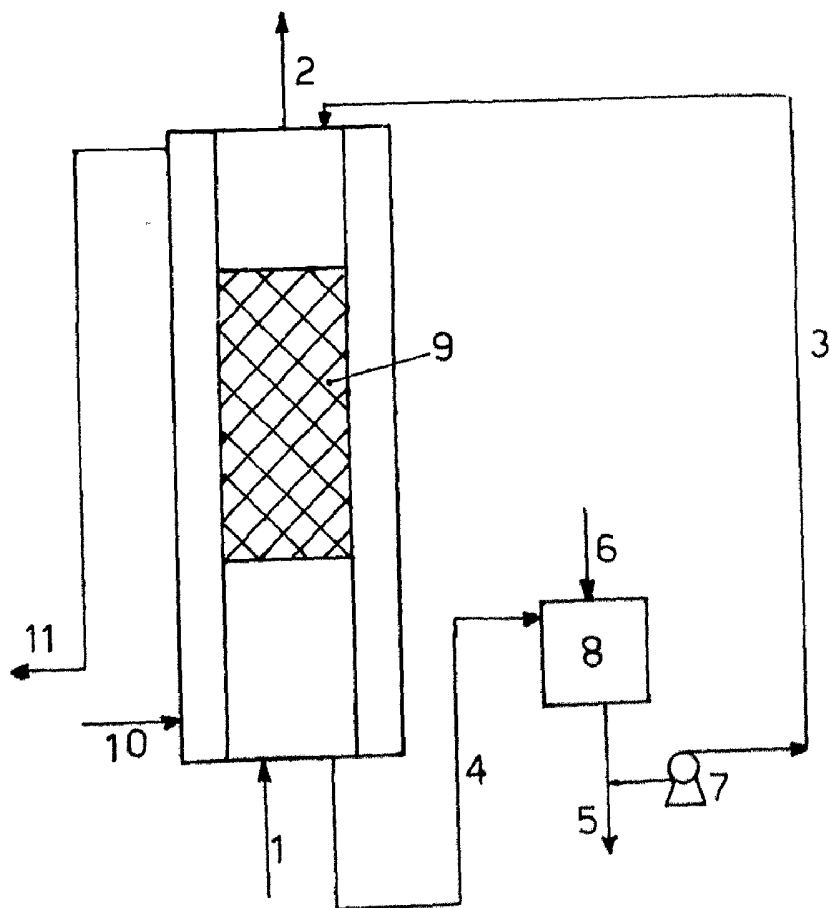


FIG. 1