

**NORGE**



**STYRET  
FOR DET INDUSTRIELLE  
RETTSVERN**

**Utlegningskrift nr. 118503**

Int. Cl. C 10 g 25/00 Kl. 23b-1/05

Patentsøknad nr. 167.890 Inngitt 26.IV 1967

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.VII 1968

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 5.I 1970

Prioritet begjært fra: 27.IV-66 Storbritannia,  
nr. 18.388/66

---

THE BRITISH PETROLEUM COMPANY LIMITED,  
Britannic House, Finsburg Circus, London, E.C. 2, England.

Oppfinnere: Alan Goldup, Holyhurst, Saris Barn Road, West Byfleet,  
Surrey og Michael Thomas Westaway, 92 Clarendon Road,  
Ashford, Middlesex, England.

Fullmektig: Mag. scient. Per Aubert.

Anvendelse av forbindelser av PNT-typen for separering av cykliske eller ikke-cykliske hydrokarboner.

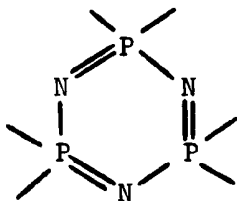
Foreliggende oppfinnelse vedrører anvendelse av forbindelser av PNT-typen for separering av cykliske eller ikke-cykliske hydrokarboner.

Allcock og Siegel (J.A.C.S., 1964, vol 86, 5140) uttrykker at forbindelsen tris-(o-fenylendioksy)fosfonitriiltrimer, (alternativt kjent som tris-(o-fenylendioksy)cyklotrifosfazen, og i det følgende kalt TPNT), danner molekylære inklusjonsforbindelser med visse organiske væsker. Den selektive sorpsjon av en komponent i væskeblandinger, heptan-cykloheksan, heksan-cykloheksan, heksan-benzen og karbon-tetraklorid-benzen, er også nevnt. Det skal bemerkes at hver av disse består av en cyklisk og en ikke-cyklisk komponent som har forskjellig molekylstruktur.

## 118503

Det er nå funnet at selektiv sorpsjon forekommer på fosfonitrilmaterialer, som omtalt i det følgende, fra væske- eller dampfasen av en eller flere hydrokarbonkomponenter i en blanding, idet den selektivt sorberte komponent har visse strukturelle forskjeller fra de andre komponentene.

Ifølge foreliggende oppfinnelse anvendes forbindelser av PNT-typen med basisstrukturen:



slik som tris-(o-fenylendioksi)-cyklotrifosfazen, o-fenylendiaminocyklotrifosfazen og 2,3-naftyldioksi-cyklotrifosfazen, for separering av cycliske eller ikke-cykliske hydrokarboner med forskjellig metningsgrad og med opptil 9 karbonatomer i molekylet, hvor en væske- eller dampblanding av hydrokarbonene bringes i kontakt med nevnte forbindelse som danner et inklusjonskompleks med en eller flere av komponentene i blandingen, hvilken komponent eller komponenter deretter desorberes fra komplekset på i og for seg kjent måte.

De selektivt sorberte hydrokarboner kan gjenvinnes ved desorpsjon fra inklusjonskomplekset i en separat operasjon og sorpsjonsmidlet kan brukes på nytt.

Uttrykket "metningsgrad" omfatter helt mettede og umettede hydrokarboner. Et polyolefin ansees for å ha en mindre metningsgrad enn et monoolefin, og metningsgraden til sidekjeden i et substituert aromatisk hydrokarbon er ikke tatt i betraktning. Blandingens komponenter inneholder fortrinnsvis opp til 9 karbonatomer per molekyl.

Det er foretrukket å foreta fremgangsmåten i dampfasen.

Blandinger som kan separeres ved hjelp av foreliggende oppfinnelse kan f.eks. inneholde monoolefiner og parafiner, eller aromatiske stoffer og naftener, eller monoolefiner og diolefiner. Separeringen av blandinger av rettkjedede og cycliske hydrokarboner ligger utenfor oppfinnelsens ramme, hvilket også gjelder separeringen av alkyl-aromatiske fra alkenyl-aromatiske hydrokarboner.

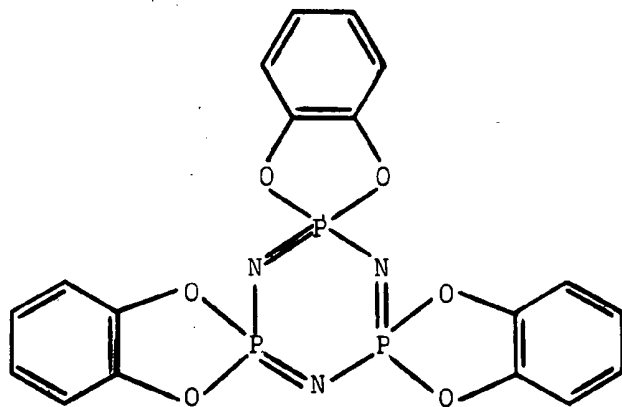
Det antas at fosfonitrilmaterialet (vertsmaterialet), i nærvær av hydrokarbonmolekyler med hvilke strukturen av PNT-typen danner komplekser (gjestmolekyler), danner en struktur med periodisk gjen-

tagende hulrom hvori gjestmolekylene kan plasere seg.

Det antas f.eks., i tilfelle av TPNT, at regelmessige kanaler med seks-kantet tverrsnitt dannes i nærvær av gjestmolekylene. De krefter som holder gjestmolekylene i kanalene er svake og gjestmolekylene kan således lett fjernes fra komplekset. Ved fjerning av gjestmolekylene antas det at TPNT krystall-gitteret splittes for således å dannes på nytt i nærvær av ytterligere gjestmolekyler.

Molekylform er en viktig faktor ved bestemmelse av sorbsjonsgraden, dvs. den letthet med hvilken et gjestmolekyl opptaes i strukturen av PNT-typen. En faktor når det gjelder molekylformen er tverrsnittet, men dette er, selv om den er viktig, ikke det eneste kriterie ved sorbsjon. Man har f.eks. funnet at TPNT sorberer p-xylen fremfor etylbenzen, skjönt disse kan ansees for å ha meget like tverrsnitt.

Den benyttede og foretrukne forbindelse med struktur PNT-typen er TPNT. Den har formelen:



Andre forbindelser av PNT-typen som kan danne inklusjonskomplekser av den beskrevne type er o-fenylendiamino-cyklotrifosfazen og 2,3-naftylldioksy-cyklotrifosfazen.

Selve TPNT kan fremstilles ved å omsette fosfonitrilklorid-trimer  $(\text{PNCl}_2)_3$  med catekol. Fosfonitrilklorid-trimer kan fremstilles, sammen med andre fosfonitrilderivater, ved omsetning av ammoniumklorid med fosforpentaklorid. PTNT er et hvitt krystallinsk fast stoff som smelter ved  $244^\circ\text{-}245^\circ\text{C}$ .

Materialet av PNT-typen kan brukes i fri tilstand eller det kan være avsatt på en inert bærer. Egnede bærere er f.eks. malt ildfast sten, diatomejord, silisiumdioksydgel, aluminiumoksyd eller po-

## 118503

röst glass. Det kan være en fordel å silanisere bæreren. Et spesielt egnet og foretrukket sorbsjonsmiddel på en bærer består av materiale av PNT-typen inkorporert med en eller flere herdede termoherdende harpikser som er motstandsdyktige overfor hydrokarboner under de betingelser som råder ved bruk av sorbsjonsmidlet.

Materialet av PNT-typen kan også være avsatt som en tynn film på en laminær bærer eller på en fibrøs bærer. Man har funnet at materialet av PNT-typen kan avsettes fra en oppløsning i et organisk oppløsningsmiddel ved omrøring og koking under tilbakelöp med bærer-materialet under nitrogen, avkjöling, filtrering og törking under forminsket trykk. Man har på denne måten avsatt PTNT fra en xylen-opplösning på silanisert diatomejord med en størrelse på 80-100 BSS mesh. Man har også oppnådd TPNT-mengder på fra 5 til 30 vektprosent på knust ildfast sten med størrelse 8-12 BSS mesh ved å mette TPNT-materialet med en opplösning i xylen på 6% vekt/volum, fordampe oppløsningsmidlet, og gjenta operasjonen inntil den nödvendige mengde er nådd.

Bærer materialet bör velges slik at det blant annet tilveiebringer et lavt trykkfall over reaktoren inneholdende materiale av PNT-typen og en stor mengde av dette materiale per volumenhet av reaktoren, men man bör passe på at hastigheten med hvilken materialet av PNT-typen bringes i likevekt med hydrokarbonmaterialet ikke er for lav.

Sorbatet kan fjernes fra PNT-materialet ved fortrenkning med et annet sorbat eller ved eluering med en inert gass eller væske eller ved reduksjon av det rådende trykk, dvs. reduksjon av damptrykket til det sorberte materiale; den såkalte "trykksvingnings"-teknikk. Desorbsjon kan også oppnås ved å öke temperaturen. Den metode som velges vil være avhengig av faktorer som fagmannen kjenner til, slik som omkostninger ved eluering med inert gass eller tilveiebringelse av anordninger for å redusere trykket i trykksvingningsprosessen, men i dampfase-prosessen er det for desorbsjon foretrukket å benytte trykk-reduksjon, og en spesielt egnet anordning for å oppnå en slik trykk-reduksjon er ved kondensering av det desorbte materiale. En fremgangsmåte for frembringelse av det nödvendige vakuum til desorbsjon ved direkte kondensering av det utströmmende materiale fra laget av sorbsjonsmiddel i en cyklisk prosess, er beskrevet i britisk patent nr. 1 110 494.

Prosesser hvor det anvendes en eller annen av de nevnte desorbsjonsmetoder, opereres helst på en cyklisk basis, dvs. en cyklus av kompleksdannelse og gjenvinning av det kompleksdannede materiale

følges av en annen. Man har funnet at tilfredsstillende resultater kan oppnåes ved bruk av et fast lag av sorbsjonsmiddel, skjönt dette er ikke av vesentlig betydning. PNT-materialet kan danne komplekser med opp til ca. 10 vektprosent av sin egen vekt av hydrokarbonmaterialet, og det er funnet mest økonomisk å operere ved eller nær metningskapasiteten, idet bare en del av de sorberte molekyler fjernes i hver cyklus. Chargin til laget av sorbsjonsmiddel kan være for-  
tynnet eller uførtynnet. Hvis dampfase-prosessen benyttes kan det anvendes en inert bærer-gass slik som nitrogen.

Et spyletrinn kan eventuelt anvendes mellom sorbsjon- og desorbsjonstrinnene. Dette spyletrinn vil da anvende en inert gass eller væske, eller spylingen vil foretas ved hjelp av trykkreduksjon etter som det passer seg og på denne måten fjernes overflatesorbent og ikke-sorbent materiale. Spyletrinnet kan f.eks. sløyfes når volumet av reaktoren hvori desorbsjonen forekommer er stort nok, og mengden av materiale som kan fjernes ved spyling er lite nok, til at den relative konsentrasjon av dette materiale kan neglisjeres. Hvis trykkreduksjonsprosessen anvendes er det viktig at trykket ved sorbsjonen, spylingen og desorbsjonen öker i denne rekkefølge, men det er ikke nödvendig at disse trykk er klart avgrensede. Spyling og desorbsjon kan på en hensiktsmessig måte utföres som en kontinuerlig prosess ved progressiv trykkreduksjon.

Enhver egnet kombinasjon av sorbsjon, spyle- og desorbsjonsteknikker kan brukes om önskelig. Et eksempel på en slik kombinert prosess er en dampfase-sorbsjon, fulgt av spyling med en inert gass, og endelig desorbsjon ved trykkreduksjon. Når det anvendes en for-  
tynnet charge kan spylingen utföres ved reduksjon av charge-konsentrasjonen. Bruken av en charge for-  
tynnet med inert gass, i dampfase-prosessen, muliggör at trykket på et hvilket som helst trinn i prosessen kan overskride damptrykket til hydrokarbonkomponentene i chargin ved prosesstemperaturen. Hvis trykket stiger over hydrokarbontrykket når det benyttes en uförtynnet charge, da vil kondensasjon oppstå og dette kan være uönsket.

Det kan videre være önskelig å benytte en rekke lag av sorbsjonsmiddel etter hverandre og å före det utströmmende materiale fra et lag, som er beriket på en eller flere komponenter i chargin til dette laget, til et neste lag.

Tabellene 1, 2 og 3 nedenunder viser de områder fra hvilke reaksjonsbetingelsene i en væskefase-inert væskedesorbsjonsprosess,

**118503**

en dampfase-inert gassdesorbsjonsprosess, og en dampfase-trykkreduksjons-desorbsjonsprosess, respektivt, kan velges. Det vil forstås at syklusområdene tar hensyn til bruken av en fortynnet eller ufortynnet charge og bruken av et spyletrinn eller ikke.

Det følgende er felles for alle tre prosess typer:

Forhold mellom sorbsjonslagets lengde og diameter:	fra 30:1 til 1:1
Partikkelstørrelse:	fra 4 til 100 mesh BSS
Temperatur:	15°C opp til 20°C under dekomponeringstemperaturen til det PNT-sorberte komponentkompleks for alle trinn.

Tabell 1

Innlöp trykk	fra 0.7 til 350 kg/cm <sup>2</sup>
Syklus: sorbsjon	fra 0.1 til 10 vol.deler væske/time + inert væske (opp til 50 vol.deler væske/time)
eventuelt spyling	inert væske (opp til 50 vol.deler væske/time)
desorbsjon	inert væske (opp til 50 vol.deler væske/time)
Syklus tider: sorbsjon	fra 10 sek. til 60 min.
spyling	fra 10 sek. til 60 min.
desorbsjon	fra 10 sek. til 5 timer

Tabell 2

Trykk	fra 0.7 til 70 kg/cm <sup>2</sup>
Syklus: sorbsjon	fra 0.1 til 10 vol.deler væske/time + inert gass (opp til 1000 vol.deler gass/time)
eventuelt spyling	inert gass (opp til 1000 vol.deler gass/time)
desorbsjon	inert gass (opp til 1000 vol.deler gass/time)
Syklus tider: sorbsjon	fra 10 sek. til 60 min.
spyling	fra 10 sek. til 60 min.
desorbsjon	fra 10 sek. til 5 timer

Tabell 3

Syklus: sorbsjon	fra 0.1 til 10 vol.deler væske/time + inert gass (opptil 1000 vol.deler gass/time)
Trykk: sorbsjon	fra 0.7 til 70 kg/cm <sup>2</sup>
eventuelt spyling	fra 0.007 til 7 kg/cm <sup>2</sup>
desorbsjon	fra 0.0007 til 0.7 kg/cm <sup>2</sup> .
Syklus tider: sorbsjon	fra 10 sek. til 60 min.
spyling	fra 10 sek. til 60 min.
desorbsjon	fra 10 sek. til 5 timer

I tabellene 2 og 3 er charge-romhastigheten beregnet for væsken, skjönt chargen er i dampfasen. De faktiske verdier som velges fra de ovenfor angitte områder vil blant annet være avhengig av beskaffenheten til den benyttede charge, produktets eller produktenes renhet og beskaffenhet av det benyttede PNT-materiale, f.eks. dets dekomponeringstemperatur enten det er plasert på et bærer materiale eller ikke, og bærerens beskaffenhet.

Det følgende er foretrukne områder av betingelser for en dampfase-prosess ved bruk av TPNT for separering av komponenter i en blanding bestående av n-parafiner og lineære monoolefiner. Tabell 4 viser betingelsene for en inert gass desorbsjonsprosess og tabell 5 gir betingelsene for en desorbsjonsprosess hvor trykkreduksjon benyttes. Områdene for forholdet mellom laglengde og diameter, partikkelstørrelse, temperatur og syklustider som vist i tabell 4, kan også anvendes i tabell 5.

Tabell 4

Forhold mellom sorbsjonslagets lengde og diameter	fra 20:1 til 4:1
Partikkelstørrelse	fra 4 til 100 BSS mesh
Temperatur	fra 60°C til 220°C
Trykk	fra 0.7 til 35 kg/cm <sup>2</sup>
Syklus: sorbsjon	fra 0.2 til 5 vol.deler væske/time + inert gass (opptil 500 vol.deler gass/time)
eventuelt spyling	inert gass (opptil 500 vol.deler gass/time)
desorbsjon	inert gass (opptil 500 vol.deler gass/time)
Syklustider: sorbsjon	fra 30 sek. til 15 min.
spyling	fra 10 sek. til 15 min.
desorbsjon	fra 10 sek. til 150 min.

## 118503

Tabell 5

Trykk: sorbsjon	fra 0.7 til 35 kg/cm <sup>2</sup>
eventuelt spyling	fra 0.7 til 1.4 kg/cm <sup>2</sup>
desorbsjon	fra 0.0007 til 0.35 kg/cm <sup>2</sup>
Syklus: sorbsjon	fra 0.2 til 5 vol.deler væske/time + inert gass (opptil 500 vol.deler gass/time)

Hvis det brukes en uforynnet charge er den øvre trykkgrensen i både tabell 4 og 5 ca. 10.5 kg/cm<sup>2</sup>, siden dette er damptrykket til chargen ved dekomponeringstemperaturen for TPNT. De øvre trykkgrenser som er vist kan anvendes når en forynnet charge brukes.

I en cyklisk prosess som anvender flere faste lag, bør syklus-tidene for sorbsjon, spyling og desorbsjon stå i enkle forhold til hverandre for å lette skiftingen fra operasjon til operasjon.

Oppfinnelsen er illustrert ved følgende eksempler.

Eksempel 1

En charge med følgende vektsammensetning ble benyttet i dette eksempel.

n-heksan	39.0%
heksen-1	39.0%
cykloheksan	0.9%
metylcyklopentan	12.2%
3-metylpenten-2	6.1%
2,3-dimetylbuten-2/2-metylpenten-2	2.3%
n-pentan	0.5%

De viste bestanddeler kunne i form av en blanding ikke separeres ved hjelp av gass-væske-kromatografi.

Chargen ble ført over et materiale bestående av 18 vektprosent TPNT på knust ildfast sten med størrelse 8 til 12 BSS mesh i en 200 ml's reaktor i dampfasen. Vekten av TPNT var 17 gram. Forholdene i reaktoren var som følger og det ble benyttet en gassfortrengnings-teknikk.

**118503**

Temperatur	110°C
Syklus: sorbsjon	0.5 vol.deler væske/time + 7 vol.deler nitrogen/time
spyling	190 vol.deler nitrogen/time
desorbsjon	190 vol. deler nitrogen/time
Syklustider: sorbsjon	1 min.
spyling	1 min.
desorbsjon	3 min.
Utbytte av desorbat	ca. 4%

Desorbat-sammensetning

n-heksan	59.2 vektprosent
heksen-1	34.8 vektprosent
metylcyklopentan	4.4 vektprosent
n-pentan	1.6 vektprosent

Eksempel 2

Selektivitetsundersøkelser ble utført på forskjellige syntetiske blandinger.

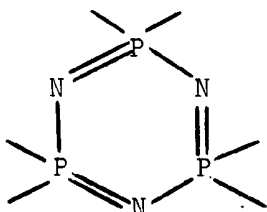
50 milligram sublimert TPNT ble bragt i kontakt med 0.5 milliliter flytende materiale. Etter 2 timer ble det faste TPNT-sorberte komponentkomplekset filtrert fra og tørket i atmosfæren natten over. En prøve på det faste stoffet ble anbragt i en liten varmespiral plasert i en gass-strøm på innløpssiden av en gass-væske-kromatografkolonne. Ved å føre en liten strøm til spiralen ble komplekset dekomponert og det inkluderte materiale ført til kolonnen og analysert.

Blandingen hadde samme volum og desorbatsammensetningene er gitt som vektprosent.

1.	n-heksan	63
	heksen-1	37
2.	n-heptan	63
	hepten-1	37
3.	benzen	29
	cykloheksan	71

P a t e n t k r a v

Anvendelse av forbindelser av PNT-typen med basisstrukturen:

**118503**

slik som tris-(o-fenylendioksi)-cyklotrifosfazen, o-fenylendiamino-cyklotrifosfazen og 2,3-naftyldioksi-cyklotrifosfazen, for separering av cycliske eller ikke-cykliske hydrokarboner med forskjellig metningsgrad og med opptil 9 karbonatomer i molekylet, hvor en væske- eller dampblanding av hydrokarbonene bringes i kontakt med nevnte forbindelse som danner et inklusjonskompleks med en eller flere av komponentene i blandingen, hvilken komponent eller komponenter deretter desorberes fra komplekset på i og for seg kjent måte.

Anførte publikasjoner:

J. American Chem. Soc. 1964, Vol. 86, p. 5140/44