

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

112083

Patent dodatkowy
do patentu _____

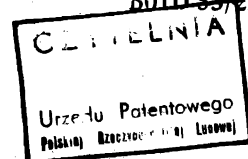
Zgłoszono: 17.09.77 (P. 200898)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 09.04.79

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1981

Int. Cl². C07C 7/01
B01D 53/22



Twórca wynalazku: Robert Laverne Yahnke
Uprawniony z patentu: Standard Oil Company,
Chicago (Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób wydzielania alifatycznie nienasyconych węglowodorów z płynnej mieszaniny

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wydzielania alifatycznie nienasyconych węglowodorów z płynnej mieszaniny z zastosowaniem przenikania przez ciekłą przegrodę i kompleksowania metalami.

W opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr nr 3758603, 3758605, 3770842, 3800506, 3844735 i 3864418, Steigelmann i Hughes przedstawili sposoby wydzielania płynnych materiałów, takich jak alifatycznie nienasycone węglowodory i tlenek węgla, z ich mieszanin, w których stosuje się wysoce wybiórczą technikę przenikania przez ciekłą przegrodę, w połączeniu z kompleksowaniem metalami. W sposobach tych ciekłą przegrodę stanowi wodny roztwór, w którym znajdują się jony zawierające atomy metalu, kompleksujące wydzielany, płynny materiał, przy czym na skutek różnicy ciśnień cząstkowych materiału po stronie zasilania i produktu półprzepuszczalnej przepony, skomplexowany materiał jest przenoszony przez przeponę i uwalniany po jej stronie wylotowej.

Sposób według wynalazku opiera się na odkryciu, że w procesach wyżej opisanego typu, szybkość przenikania wydzielanego materiału poprzez półprzepuszczalną przeponę można zwiększyć, stosując po stronie zasilania przepony podwyższone ciśnienie całkowite, wynoszące co najmniej około 3,5 atn przy zmianie całkowitego ciśnienia na przeponie do około 25% jego wartości po stronie zasilania przepony. Innymi słowy, ciśnienie całkowite po stronie produktu wynosi 75 do 125% jego wartości po stronie zasilania przepony. Tworzący kompleks, płynny

2

składnik wydziela się z mieszaniny zasilającej przez kontaktowanie tej mieszaniny z przeponą, utrzymując po drugiej stronie przepony to znaczy po stronie produktu cząstkowe ciśnienie składnika wystarczająco mniejsze niż w mieszaninie. Wydzielony materiał można odprowadzić z pobliża strony produktu przepony na przykład, za pomocą płynu wymywającego lub oczyszczającego, gazowego lub ciekłego.

Sposób według wynalazku polega na tym, że mieszaninę zawierającą wydzielany składnik, kontaktuje się z zasadniczo stałą, nierozpuszczalną w wodzie, półprzepuszczalną przeponą, znajdującą się w zetknięciu z wodą ciekłą przegrodą, zawierającą jony metalu, tworzące z wydzielanym składnikiem, rozpuszczalny w wodzie kompleks, przy cząstkowym ciśnieniu wydzielanego składnika po stronie produktu przepony, a następnie w pobliżu strony produktu półprzepuszczalnej przepony niższym niż po jej stronie zasilania w stopniu wystarczającym do wydzielania tego składnika po stronie produktu półprzepuszczalnej przepony usuwa się wydzielony składnik. W procesie według wynalazku całkowite ciśnienie po drugiej stronie przepony wynosi około 75 do 125% całkowitego ciśnienia po stronie zasilania przepony a całkowite ciśnienie po stronie zasilania, przepony wynosi co najmniej około 3,5 atn.

W sposobie według wynalazku, całkowite ciśnienie po stronie zasilania półprzepuszczalnej przepony wynosi, korzystnie, co najmniej około 7 atn lub nawet 14 atn. Całkowite ciśnienie po stronie produktu jest podwyż-

szone i często wynosi co najmniej 6,3 atn. Korzystnie, całkowite ciśnienie po stronie produktu różni się od całkowitego ciśnienia po stronie zasilania o około 0,35 lub nawet 0,7 atmosfer lub o około 25%. Ciśnienie całkowite po stronie produktu półprzepuszczalnej przepony może być wyższe niż po stronie zasilania, jeżeli ciśnienie cząstkowe wydzielanego składnika jest wyższe po stronie zasilania niż po stronie produktu. W żadnym przypadku różnica ciśnienia całkowitego po obu stronach półprzepuszczalnej przepony nie może być tak duża, by spowodować rozerwanie lub inny rodzaj uszkodzenia przepony albo obniżyć skuteczność rozdzielu. Gdy ciśnienie całkowite po obu stronach przepony jest prawie równe, można uzyskać wysoką szybkość przenikania przy wymaganej czystości produktu. Dogodnie jest stosować całkowite ciśnienie po stronie zasilania wynoszące do około 70 atn, przy czym, w razie potrzeby, można również stosować ciśnienie wyższe.

Ciśnienie cząstkowe wydzielanego składnika jest po stronie zasilania półprzepuszczalnej przepony, stosowanej w sposób według wynalazku, wyższe niż po stronie produktu. Spadek ciśnienia cząstkowego wydzielanego składnika winien być wystarczający do przebiegużądanego rozdzielu i wynosi często nie mniej niż około 0,035, a korzystnie co najmniej około 1,4 atmosfery. Niższą wartość ciśnienia cząstkowego wydzielanego składnika po stronie produktu półprzepuszczalnej przepony można utrzymać za pomocą płynnego środka wymywającego lub oczyszczającego, który usuwa ten składnik z miejsc znajdujących się w okolicy przepony. Jako płynny środek wymywający korzystnie stosuje się materiał nie tworzący kompleksów i nie reagujący w inny sposób z jonami metalu w ciekłej przegrodzie znajdującej się w zetknięciu z półprzepuszczalną przeponą.

Środkiem usuwającym wydzielony materiał z miejsc znajdujących się w pobliżu strony produktu półprzepuszczalnej przepony może być gaz lub ciecz, aby w razie potrzeby, łatwo oddzielić od składników, które przeszły przez przeponę. Jeżeli reakcja środka wymywającego z wydzielonym materiałem jest niewskazana, środek powinien być stosunkowo obojętny. Takim środkiem jest np. butan, dwutlenek węgla i podobne. Stosowanie jako środka wymywającego ciekłego rozpuszczalnika może być korzystne, ponieważ może ułatwiać uzyskanieżądanego ciśnienia całkowitego po stronie produktu półprzepuszczalnej przepony, zwłaszcza w przypadku stosowania wysokich ciśnień. Przed zetknięciem ze stroną wylotową przepony, środek wymywający może zawierać rozpuszczony w nim składnik wydzielony, jednak korzystne jest, by stężenie tego składnika wynosiło jedynie do 25% nasycenia. Środek wymywający winien być zasadniczo obojętny w sensie tworzenia kompleksów z jonami metali w roztworze w ciekłej przegrodzie i zasadniczo nie mieszać się z cieczą przegrody. Dla łatwego oddzielenia od produktu i uzyskania produktu o wysokiej czystości, korzystne jest, by ciecz wymywająca wystarczająco różniła się temperaturą wrzenia od produktu uzyskiwanego w procesie. W takim przypadku do rozdzielania składników można zastosować odparowanie lub destylację. Środek wymywający o niskiej zawar-

tości wydzielanego materiału można zawracać do procesu wydzielania składników w celu usunięcia dalszych porcji materiału ze strony produktu półprzepuszczalnej przepony. Ewentualnie można go stosować w dalszym przerobie wydzielonego materiału, bądź to w charakterze reagenta, bądź też rozpuszczalnika.

Przy stosowaniu cieczy wymywającej do usuwania z pobliża strony produktu półprzepuszczalnej przepony wydzielonego składnika, szybkość rozpuszczania tego składnika może zmniejszać się ze zwiększeniem stopnia wysycenia cieczy. Z reguły ciecz odprowadzana z pobliża przepony nie jest całkowicie wysycona; stopień nasycenia wynosi około 70, a korzystnie do około 50% wagowych. Typowymi cieczami wymywającymi, które można stosować w sposób według wynalazku, zwłaszcza gdy wydzielanym materiałem jest alifatycznie nienasycony węglowodór, są rozpuszczalniki węglowodorowe, jak ciekłe parafiny lub mieszaniny zawierające parafiny o prostym lub rozgałęzionym łańcuchu zawierającym 4—10 lub więcej atomów węgla, np. heksan, n-heksan, n-heptan, n-oktan, n-nonan i podobne.

Temperatura układu ciekła przegroda-półprzepuszczalna przepona może być w sposób rozdzielu według wynalazku zasadniczo stała lub zmienna, a rozkład kompleksu metalu może być dokonywany głównie przez zmniejszenie ciśnienia cząstkowego wydzielanego materiału między stroną wylotową lub stroną produktu ciekłej przegrody a jej stroną zasilania. Korzystnie ciekłą przegrodę utrzymuje się w temperaturze otoczenia, zwłaszcza w przypadku gdy materiał zasilający ma w tej temperaturze i pod ciśnieniem stosowanym po stronie zasilania ciekłej przegrody, postać gazu. Temperatura ciekłej przegrody może być również niższa lub wyższa od pokojowej i dochodzić do około 100°C, przy czym podwyższenie temperatury może być konieczne dla przeprowadzenia materiału zasilającego w stan gazu lub pary. Podwyższenie temperatury do około 35°C lub wyżej może znacznie zwiększyć szybkość przenikania, w stosunku do wartości uzyskiwanych w podobnym procesie prowadzonym w temperaturze pokojowej. Przykładowo, podwyższenie temperatury z około 24 do 38°C daje 50% wzrost szybkości przenikania etylenu. Zarówno temperatura jak i ciśnienie winny być utrzymywane w takim zakresie, by nie powodować nadmiernego obniżenia różnicy szybkości przenikania wydzielanego materiału i innych składników mieszaniny zasilającej przez układ ciekła przegroda-półprzepuszczalna przepona. Warunki winny również być takie, by nie powodować fizycznego przzerwiania przegrody lub w inny sposób ujemnie wpływać na proces.

Sposobem według wynalazku można na przykład, wydzielać jeden lub większą ilość nienasyconych węglowodorów techniką ciekła przegroda-tworzenie kompleksów, korzystnie w układzie, w którym przegroda jest co najmniej częściowo zawarta w przeponie. Chociaż wydzielane produkty mogą być materiałami czystymi, np. o czystości powyżej 99%, sposób według wynalazku można stosować również w celu uzyskania zasadniczego wzrostu stężenia danego materiału w mieszaninie z innymi składnikami strumienia zasilającego.

nia pożądanego materiału i zapobiega wysuszeniu lub obniżaniu wybiórczości przepony.

Ciekła przegroda wodna zawiera składnik metaliczny, dający w roztworze jony zdolne do tworzenia kompleksów z materiałem wydzielanym z mieszaniny. Źródło jonów może być dodane do przepony lub zmieszane z polimerem lub składnikami filmotwórczymi przed uformowaniem filmu. Składnik kompleksotwórczy może być wprowadzony do przepony w postaci impregnującego roztworu wodnego lub innego. W każdym przypadku przepona jest w kontakcie z wodą, w takiej ilości, by powstała wodna, ciekła przegroda. Membrana może w czasie użycia ulegać wysuszeniu, nawet w przypadku obecności w niej znacznych ilości hydrofilowych polimerów. Skutkiem wysuszenia może być znaczny spadek przenikalności i wybiórczości rozdzielania, a zapobiegać wysuszeniu można np. przez dodanie wody lub wodnego roztworu, zawierającego kompleksotwórczy metal, po stronie zasilającej półprzepuszczalnej przepony lub przez kontaktowanie przepony z ciekłym wodnym środowiskiem po stronie produktu.

Woda stosowana w ciekłej przegrodzie może stanowić małą część fazy ciekłej lecz korzystnie stanowi większą część lub nawet całość, oprócz składnika metalicznego. Znaczny transport wydzielanego materiału przez ciekłą przegrodę można uzyskać już przy tak małej ilości wody jak 5% składników ciekłych. Inne ciekłe składniki przegrody winny mieszać się z wodą i nie wpływać ujemnie na proces rozdzielania. Ciekła przegroda może zawierać również inne materiały, np. małe ilości czynników higroskopijnych, polepszających zwilżalność lub właściwości hydrofilowe cieczy i dających lepszy kontakt z gazem zasilającym. Ciekła przegroda może zawierać nadtlenuk wodoru w ilości małej lecz skutecznie opóźniającej redukcję kompleksotwórczych jonów metalu, np. srebra, do postaci pierwiastkowej.

Materiały, które można stosować do sporządzania półprzepuszczalnych przepon są korzystnie typu hydrofilowego, stosowanego do rozdzielania lub oczyszczania różnych materiałów chemicznych. Takimi filmotwórczymi materiałami hydrofilowymi są substancje przedstawione w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3228877 i 3566580. Najkorzystniejszym podstawowym składnikiem materiału przepon jest filmotwórczy nylon, np. N-alkoksyalikopoliamid. Filmotwórcze poliamidy są ogólnie znane jako nylony lub polikarbonamidy. Powyższe polimery charakteryzują się większą liczbą grup amidowych, tworzących okresowe wiązania między łańcuchami węglowymi struktury produktu.

Poliamidowe polimery, które szczególnie korzystnie można stosować w sposobie według wynalazku obejmują między innymi N-alkoksyalikopoliamidy. Materiały tego typu są dobrze znane i przedstawione np. w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2430910 i 2430923, dotyczących N-alkoksymetylopoliamidów, otrzymywanych w reakcji polimeru poliamidowego z formaldehydem i alkoholem. Zwykle co najmniej około 5% grup amidowych polimeru jest podstawionych grupami alkoksylowymi, a stopień podstawienia może

wynosić do 60% i więcej. Korzystnie, podstawienie wynosi około 10 do 60%, a produkt jest rozpuszczalny w gorącym etanolu. Do wytwarzania N-alkoksypoliamidów stosuje się zwykle alkohole jednowodorotlenowe o 1 do około 18 lub więcej atomach węgla. Korzystnymi reagentami są alkanole niższe, zwłaszcza alkanole o 1 do 4 atomach węgla. Do użytecznych alkanoli należą metanol, propanole, butanole, alkohol oleinowy, alkohol benzylowy, alkohol laurylowy i alkoholetery np. etery alkilowe glikolu etylenowego.

Stosowane w sposobie według wynalazku, jako materiał półprzepuszczalnych przepon, N-alkoksyalikopoliamidy są korzystnie usieciowane, za pomocą czynników sieciujących lub w drodze katalizy kwasowej w podwyższonej temperaturze. Czynniki sieciującymi mogą być np. kwasy wielokarboksylowe, zwłaszcza dwu- lub trójkarboksylowe, mające np. od 2 do 12 atomów węgla. Użytecznymi kwasami są szczawiowy, cytrynowy, maleinowy i podobne.

Przepony stosowane w sposobie według wynalazku można sporządzać przez dokładne zmieszanie, fizyczne lub w drodze reakcji chemicznej, N-alkoksyalikopoliamidu i higroskopowego materiału polimerowego, np. rozpuszczalnego w wodzie alkoholu poliwinylowego. Poliamidy i higroskopowy polimer można stosować jako fizyczną mieszaninę lub w różnych postaciach przereagowanych, np. usieciowanych polimerów lub kopolimerów blokowych lub szczepionych. Polimer higroskopowy stosuje się zwykle w ilości wystarczającej do polepszenia hydrofilowych właściwości poliamidu, do około 75% wagowych lub nieco więcej sumy poliamidu i higroskopowego polimeru. Ilość higroskopowego polimeru zwykle wynosi około 5 lub 15%, co wystarcza do nadania odpowiednich właściwości filmotwórczej kombinacji. Korzystnie, zarówno higroskopowy polimer jak i poliamid stanowią po około 25 do 75% całości lub higroskopowy polimer stanowi około 35 do 55%, a poliamid około 45 do 65% mieszaniny.

Stosowane w sposobie według wynalazku przepony można korzystnie sporządzać z mieszaniny zawierającej nylon, alkohol poliwinylowy, dwualkylsulfotlenek i wodę, jak przedstawiono w opisie patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3940469. Stosowane w sposobie według wynalazku przepony mają korzystnie postać cienkich, pustych w środku włókien, a mieszaninę zasilającą można doprowadzać do ich strony zewnętrznej lub wewnętrznej.

Odpowiednim sposobem wytwarzania powyższych włókien jest wytłaczanie mieszaniny w podwyższonej temperaturze, np. około 60 do 125°C, korzystnie około 70 do 110°C. Materiał wytłacza się w postaci włókien z pustym rdzeniem otoczonym ścianą przepony. W czasie wytłaczania korzystnie jest przez pusty rdzeń przepuszczać gaz, co pomaga chłodzić włókno i zapobiega jego zamknięciu. Po wytłoczeniu włókno można suszyć, w celu usunięcia rozpuszczalników i innych niskowrzących materiałów. Otrzymane w ten sposób przepony mają odpowiednią grubość, dającą znaczną wytrzymałość na rozerwanie lub innego rodzaju fizyczne zniszczenie. Grubość ściany włókna wynosi zwykle do około 30 mikro-

nów lub więcej, korzystnie około 0,5 do 15 mikronów, co najmniej około 0,1 mikrona. Sumaryczny przekrój włókna wynosi zwykle do około 75 mikronów, korzystnie około 1 do 30 mikronów.

Właściwości przepon, np. wytrzymałość i przepuszczalność, można polepszyć przez rozciąganie, w temperaturze pokojowej lub wyższej. Odpowiednią temperaturą podwyższoną jest temperatura około 90 do 300°C, korzystnie około 125 do 200°C. Włókna mogą być również odpuszczane w tej temperaturze, a rozciąganie i odpuszczanie można wykonywać równocześnie.

Wyciągnięte włókna mają mniejszą średnicę sumaryczną i cieńsze ściany niż przed rozciągnięciem, w temperaturze pokojowej lub podwyższonej, a współczynnik wydłużenia włókien w tym zabiegu wynosi co najmniej około 1,25 do około 10 lub więcej. Grubość ścian włókna może ulec zmniejszeniu do poniżej około 0,5 wartości przed zabiegiem. Nadmierne rozciągnięcie może ujemnie wpłynąć na wytrzymałość i właściwości włókien. Współczynnik wydłużenia włókien wynosi korzystnie nie więcej niż 9. Rozciąganie włókien korzystnie dokonuje się po specjowaniu ich w cieczy wodnej lub organicznej. Korzystnym czynnikiem specjującym jest woda. Ilość czynnika specjującego w czasie rozciągania wynosi do około 50% wagowych, korzystnie co najmniej 1% wagowy.

W sposobie według wynalazku składnikiem metalicznym roztworu ciekłej przegrody, który w postaci kationu służy do wydzielania z mieszaniny składnika, przez tworzenie kompleksu o pożądanych właściwościach, jest np. metal grupy przejściowej układu okresowego pierwiastków o liczbie porządkowej powyżej 20. Odpowiednimi metalami są srebro i miedź, zwłaszcza w postaci jonu miedziawego. Stosować można również rozmaite mieszaniny kompleksotwórczych metali, w obecności lub przy braku innych niemetalu lub nie kompleksujących metali. Metal wprowadza się do wodnej ciekłej przegrody układu rozdzielającego w postaci rozpuszczalnej w tej cieczy. Tak więc można stosować różne rozpuszczalne w wodzie sole tych metali, jak azotany lub halogenki, np. bromki lub chlorki, fluoroborany, fluorokrzemiany octany, karbonylohalogenki lub inne, tworzące przy kontaktowaniu filmu z wodą pożądane rozpuszczalne w wodzie kompleksy. Sole metali winny nie wchodzić ze składnikami mieszaniny zasilającej w reakcje prowadzące do produktów nierozpuszczalnych, mogących blokować przeponę lub w inny sposób przeszkadzać wydzielaniu składnika z mieszaniny zasilającej. Metal do danego układu dobiera się tak, by kompleks tworzył się łatwo, lecz był wystarczająco nietrwały, ulegając rozkładowi z wydzieleniem pożądanego materiału, który opuszcza ciekłą przegrodę w stężeniu wyższym po stronie produktu przepony niż po jej stronie zasilania. Stężenie jonów metalu w ciekłej przegrodzie może być niskie, a mimo tego wystarczające do zapewnienia odpowiedniej szybkości kompleksowania, co daje pożądaną rozdzielność przy nie nadmiernej powierzchni półprzepuszczalnej przepony. Dogodnie, kompleksotwórcze jony metalu znajdują się w roztworze w stężeniu co najmniej 0,1, a korzystnie około 0,5 do 12 M. Korzystnie,

roztwór nie jest w pełni wysycony kompleksotwórczymi jonami metalu. Zapewnia to pozostawanie w roztworze zasadniczo całości metalu, z uniknięciem tendencji do zniszczenia przepuszczalności przepony.

Jeżeli jako jony kompleksujące w ciekłej przegrodzie stosuje się jony miedziawe, to z jonami amonowymi mogą one tworzyć kompleksowe jony miedziawoamonowe, aktywne w tworzeniu kompleksu z wydzielanym przy użyciu filmu materiałem. Jony miedziawe i amonowe korzystnie stosuje się w ilości równomolowej, choć każdy z tych jonów może być w nadmiarze. Jony amonowe można wprowadzać różnymi dogodnymi sposobami, korzystnie w postaci soli, jak chlorek lub węgiel amonu, lub w postaci wodorotlenku amonu. Dla zwiększenia selektywności kompleksu miedziawoamonowego w procesie prowadzonym według wynalazku, można stosować bardziej kwaśny film i roztwór ciekłej przegrody, dodając np. rozpuszczalny w wodzie kwas, jak kwas nieorganiczny, zwłaszcza solny. Korzystnie, pH ciekłej przegrody przy takim prowadzeniu procesu jest niższe niż 5. Ponieważ srebro może z acetylenem tworzyć niepożądane acetylenki, do wydzielania acetyleny z mieszanin, korzystnie jako czynnik kompleksujący stosuje się kompleks miedziawoamonowy.

Przykład I. Stosując przepony w postaci włókna, przeprowadza się wydzielanie etylenu z mieszaniny gazowej o zawartości 31,7% molowych metanu, 35,8% molowych etylenu i 32,5% molowych etanu. Przepony sporządza się z mieszaniny polimerów, zawierającej około 60% wagowych zmodyfikowanego formaldehydu i alkoholem nylonu 6:6 (Belding Chemical Industries) i około 40% wagowych rozpuszczalnego w wodzie alkoholu poliwinylowego. Puste w środku włókna formuje się przez wytłaczanie mieszaniny przez pierścieniową dyszę. Włókna poddaje się rozciąganiu w 125°C, przy poosiowym obciążeniu 300 g, a następnie w ciągu 10 minut odpuszcza w 170°C. Sporządza się 10 przepon o aktywnej długości 43,18 cm, średnicy wewnętrznej 0,15 mm i średnicy zewnętrznej 0,4 mm. Włókna wprowadza się do pionowej rury i zamocowuje w niej za pomocą żywicy epoksydowej. Efektywna objętość zestawu po zewnętrznej stronie włókien wynosi około 5 ml.

Do przestrzeni otaczającej zewnętrzne powierzchnie włókien wprowadza się 4 M wodny roztwór azotanu srebra, zawierający 0,5% objętościowych nadtlenu wodoru i 10% objętościowych gliceryny. Roztwór ścieka po włóknach z szybkością około 4 ml na minutę i uchodzi u dołu zestawu. Do tej samej przestrzeni doprowadza się z szybkością około 26 ml na minutę mieszaninę gazów, a przez wewnętrzną przestrzeń włókien z szybkością około 100 ml na minutę przepuszcza spełniający rolę czynnika wymywającego azot. Układ utrzymuje się w temperaturze około 24—24,5°C. W tablicy przedstawiono szybkość przenikania etylenu przy różnych wartościach ciśnienia po stronie zasilania i produktu.

Przy ciśnieniu całkowitym po stronie zasilania 21 atmosfer ciśnienie cząstkowe etylenu wynosi 7,35 atmosfer, a przy ciśnieniu całkowitym 7 atmosfer, 2,8 atmosfer.

Przedstawione w tablicy dane wykazują, że przy małej

różnicy ciśnienia między stroną zasilania a stroną produktu szybkość przenikania olefin jest wyższa niż w podobnych warunkach przy większej różnicy ciśnienia po obu stronach przepony. Szybkość przenikania wzrasta ze wzrostem ciśnienia w układzie.

Jako czynnik wymywający można zamiast azotu stosować hel, butan lub inny gaz. Jak przedstawiono w następnym przykładzie, jako czynnik wymywający można stosować ciecz jak n-heksan.

Tablica

Strona zasilania	Ciśnienie, atm			Średnia wartość ΔP na przeponie at	Szybkość przenikania ml/min/cm ² $\times 10^3$	Etylen w produkcie, % wagowy (w przeliczeniu na mieszaninę bez azotu)
	Strona produktu					
	Wlot	Wylot	Średnio			
21	0.49	0.21	0.35	20.65	12.0	98.97
21	6.44	6.16	6.30	14.70	13.3	98.95
21	10.64	10.36	10.50	10.50	14.7	98.96
21	17.50	17.22	17.36	3.64	16.8	98.98
21	20.93	20.65	20.93	0.21	17.5	98.94
7	6.86	6.58	6.72	0.28	11.1	99.46

Przykład II. Za pomocą przepon o zasadniczo takim samym składzie jak w przykładzie I i w podobny sposób jak w przykładzie I, przeprowadza się wydzielanie etylenu z mieszaniny zawierającej mniej więcej jednakowe objętości metanu, etylenu i etanu. Zestaw sporządza się z 20 włókien o średnicy wewnętrznej 0.13 mm, średnicy zewnętrznej 0.33 mm i aktywnej długości 43.18 cm. Do przestrzeni otaczającej zewnętrzną powierzchnię włókien wprowadza się roztwór kompleksujący, którym jest 4 N wodny roztwór azotanu srebra, zawierający nadtlenek wodoru w ilości 0.5% objętościowych i glicerynę w ilości 10% objętościowych. Rozdzielanie prowadzi się przy wypełnieniu objętości otaczającej zewnętrzną powierzchnię włókien roztworem, przepuszczając przez tę objętość mieszaninę gazów z szybkością około 15 ml na minutę, pod ciśnieniem około 7 atmosfer. Współprądowo z gazem, przez wewnętrzne przestrzenie włókien przepuszcza się ciekły heksan, z szybkością około 0.05 ml na minutę, pod ciśnieniem około 5.25 atmosfer, absorbując etylen przy braku fazy gazowej. Opuszczając zestaw mieszanina heksan-etylen ulega częściowemu rozdzieleniu przez wprowadzenie do naczynia utrzymywanego pod ciśnieniem atmosferycznym. Operację przenikania i rozprężania prowadzi się w temperaturze pokojowej. Strumienie gazu i cieczy z operacji rozprężania analizuje się, a na podstawie wyników określa szybkość przenikania i skład. Z danych analitycznych wynika, że czystość etylenu jest zasadniczo taka sama, jak w tych samych warunkach różnicy ciśnienia całkowitego i cząstkowego ciśnienia etylenu, przy stosowaniu jako czynnika wymywającego gazu, jak azot lub hel. Podobna jest również szybkość przenikania.

Przykład III. Powtarza się procedurę z przykładu II, stosując mieszaninę zasilającą zawierającą 34% molowych metanu, 35% molowych etylenu i 31% molowych etanu, pod ciśnieniem 21 atmosfer, jako czynnik wymy-

wający heksan, pod ciśnieniem 20.65 atmosfer. Heksan odbierany z zestawu jest w około 20% wysyciony etylem, a uzyskany produkt zawiera 99.0% molowych etylenu i po 0.9% molowych metanu i etanu. Gaz odlotowy zawiera 51% molowych metanu, 2% molowe etylenu i 47% molowych etanu. Różnica ciśnienia cząstkowego etylenu w strumieniu zasilającym i heksanie, z oznaczania na wlocie strumienia zasilającego (wylocie strumienia heksanu) i wylocie gazu po absorpcji (wlocie strumienia heksanu) wynosi 3.5 atmosfer. Za ciśnienie cząstkowe materiału rozpuszczonego lub zmieszanego z ciekłym rozpuszczalnikiem przyjmuje się wartość obliczoną przez pomnożenie ciśnienia pary rozpuszczonego materiału przez jego zawartość w kompozycji, wyrażoną w % molowych i podzielenie iloczynu przez 100.

Wyżej podaną procedurę stosuje się przy różnym poziomie zawartości etylenu w uchodzącym strumieniu heksanu, oznaczając różnicę ciśnienia cząstkowego w gazie i heksanie na wlocie i wylocie mieszaniny gazowej. Przy 5% wysyceniu heksanu różnica ciśnienia cząstkowego na wlocie wynosi 6.85 atmosfery, a na wylocie 0.42 atmosfery. Przy 33% wysyceniu wartości te wynoszą odpowiednio 0.63 i 0.42 atmosfery.

Przykład IV. Przez wewnętrzne objętości włókien przepuszcza się na przemian, jako czynnik wymywający, gazowy azot i ciekły heksan, w celu bezpośredniego porównania ich skuteczności. Sporządza się pojedyncze włókno o składzie zasadniczo takim samym jak w przykładzie I. Po wytłoczeniu, włókno rozciąga się w 130°C do 225% początkowej długości i w ciągu 10 minut odpuszcza w 170°C. Włókno o aktywnej długości około 965 mm średnicy wewnętrznej 0.19 mm i średnicy zewnętrznej 0.51 mm nawija się na trzpień o średnicy 1.6 mm, formując spiralny zwój, który wprowadza się do pionowej rury. Efektywna objętość między zewnętrzną powierzchnią włókna a wewnętrzną powierzchnią rury wynosi około 11 ml.

Do powyższej objętości wprowadza się 4 M wodny roztwór azotanu srebra, zawierający nadtlenek wodoru w ilości 0.5% objętościowych i glicerynę w ilości 10% objętościowych. Roztwór ścieka z szybkością 4 ml na minutę i uchodzi dołem. Zestaw stosuje się w sposób podobny do opisanego w przykładzie I do wydzielania etylenu z mieszaniny gazowej zawierającej 33.2% molowych metanu, 36.2% molowych etylenu i 30.6% molowych etanu. Gaz przepuszcza się po stronie zewnętrznej włókna z szybkością około 11 ml na minutę, współprądowo z wodnym roztworem. Układ utrzymuje się w temperaturze około 24 do 24.5°C. W przypadku stosowania jako czynnika wymywającego gazowego azotu, przepuszcza się go przez wewnętrzną część włókna, przeciwprądowo do zasilania, z szybkością około 7 ml na minutę. Szybkość przenikania etylenu wynosi 0.0079 ml na minutę na cm² powierzchni przepony, a czystość produktu 98.0% wagowych etylenu. Stosując jako czynnik wymywający ciekły heksan przepuszcza się go w taki sam sposób z szybkością około 0.35 ml na minutę, absorbując zasadniczo całość przechodzącego przez przeponę gazu. Szybkość przenikania etylenu wynosi 0.0070 ml na minutę na cm² przepony, a czystość produktu 98.2% wagowych etylenu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wydzielania alifatycznie nienasyconych węglowodorów o 2 do 8 atomach węgla z płynnej mieszaniny polegający na kontaktowaniu mieszaniny zawierającej wydzielany składnik z nierozpuszczalną w wodzie, półprzepuszczalną przeponą znajdującą się w zetknięciu z wodną, ciekłą przegrodą zawierającą jony metalu tworzące z wydzielanym składnikiem rozpuszczalny w wodzie kompleks, przy cząstkowym ciśnieniu wydzielanego składnika po stronie produktu półprzepuszczalnej przepony niższym niż po stronie zasilania w stopniu wystarczającym do wydzielania składnika po stronie produktu półprzepuszczalnej przepony i usuwaniu wydzielonego składnika w pobliżu strony produktu półprzepuszczalnej przepony, **znamienny tym**, że całkowite ciśnienie po stronie produktu przepony wynosi 75 do 125% całkowitego ciśnienia mieszaniny po stronie zasilania, przy czym całkowite ciśnienie po stronie zasilania przepony wynosi co najmniej około 3,5 atn.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się półprzepuszczalną przeponę o postaci pustego w środku włókna.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że stosuje się przeponę, której stroną zasilania jest zewnętrzna strona pustego w środku włókna.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako płynną mieszaninę stosuje się mieszaninę zawierającą etylen, metan i etan.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się ciekłą przegrodę zawierającą jako jony metalu, jony srebra.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że produkt usuwa się po stronie produktu przepony przez zetknięcie z ciekłym rozpuszczalnikiem.

7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że stosuje się ciekły rozpuszczalnik, który przy początkowym zetknięciu ze strony produktu przepony jest wysycony wydzielanym składnikiem w ilości do około 25%.

8. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się parafiny.

9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się przeponę zawierającą nylon.

10. Sposób wydzielania olefinowo nienasyconych węglowodorów o 2 do 8 atomach węgla z płynnej mieszaniny, polegający na kontaktowaniu mieszaniny zawierającej wydzielany składnik, przy całkowitym ciśnieniu wynoszącym co najmniej około 14 atn z nierozpuszczalną w wodzie, hydrofilową, półprzepuszczalną przeponą, w której co najmniej częściowo znajduje się wodna, ciekła przegroda, z rozpuszczonymi w niej jonami metalu, tworzącymi z wydzielanym składnikiem rozpuszczalny w wodzie kompleks, przy cząstkowym ciśnieniu wydzielanego składnika po stronie produktu przepony wystarczającym niższym niż po stronie zasilania, przy czym ciśnienie cząstkowe po stronie zasilania przepony jest co najmniej o około 1,4 atmosfery wyższe niż po jej stronie produktu i usuwaniu wydzielonego składnika w pobliżu strony produktu półprzepuszczalnej przepony. **znamienny tym**, że całkowite ciśnienie po stronie produktu półprzepuszczalnej przepony różni się od ciśnienia po stronie zasilania o wartość wynoszącą do około 0,7 atmosfery.

11. Sposób według zastrz. 10, **znamienny tym**, że stosuje się półprzepuszczalną przeponę o postaci pustego w środku włókna.

12. Sposób według zastrz. 11, **znamienny tym**, że stosuje się przeponę, której stroną zasilania jest zewnętrzna strona pustego w środku włókna.

13. Sposób według zastrz. 10, **znamienny tym**, że jako płynną mieszaninę stosuje się mieszaninę zawierającą etylen, metan i etan.

14. Sposób według zastrz. 10, **znamienny tym**, że stosuje się przegrodę zawierającą jako jony metalu, jony srebra.

15. Sposób według zastrz. 10, **znamienny tym**, że produkt usuwa się po stronie produktu przepony przez zetknięcie z ciekłym rozpuszczalnikiem.

16. Sposób według zastrz. 15, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się parafiny.

17. Sposób według zastrz. 10, **znamienny tym**, że stosuje się przeponę zawierającą nylon.

18. Sposób według zastrz. 17, **znamienny tym**, że stosuje się przeponę zawierającą N-alkoksyalkilopoliamid.