



Patent dodatkowy

do patentu nr _____

Zgłoszono: 24.02.1972 (P. 153678)

Pierwszeństwo: 26.02.1971 Związek
Socjalistycznych
Republik
Radzieckich
13.05.1971 Związek
Socjalistycznych
Republik
Radzieckich

Zgłoszenie ogłoszono: 10.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 31.08.1977

MKP C07c 7/16

Int. Cl.² C07c 7/16

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Nauchno-Issledovatelsky Institut Monomerov
dlya Sinteticheskogo Kauchuka, Jaroslavl (Zwią-
zek Socjalistycznych Republik Radzieckich)

Sposób rozdzielania bliskowrzących węglowodorów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób rozdzielania bliskowrzących węglowodorów, różniących się liczbą i charakterem wielokrotnych wiązań w cząsteczkach i/lub liczbą podstawników przy wielokrotnym wiązaniu, a zwłaszcza sposób rozdzielania mieszanin typu alkan-alken, alkan-alkadien, alken-alkalien, alkan-alken-alkadien, n-alken-izoalken i n-alkadien-izoalkadien.

Jest ogólnie znane na przykład z opisów patentowych St. Zjedn. Ameryki nr nr 2437 230, 2396 927, 3436 436, opisu patentowego Niemieckiej Republiki Federalnej 1 059 436 i inne, że skuteczne rozdzielanie wymienionych powyżej mieszanin bliskowrzących węglowodorów, na drodze zwykłej raktyfikacji jest czasami niemożliwe lub też bardzo kosztowne. W celu rozdzielania węglowodorów, różniących się liczbą i charakterem wielokrotnych wiązań w cząsteczkach, stosuje się rektyfikację ekstrakcyjną polarnymi rozpuszczalnikami organicznymi, z których najbardziej selektywnymi są acetonitryl, dwumetyloformamid, N-metylopirolidon.

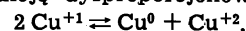
Wadami procesów rektyfikacji ekstrakcyjnej rozpuszczalnikami organicznymi jest ich stosunkowo niska selektywność w przypadku rozdzielania węglowodorów o różnym stopniu nienasycenia i praktycznie pełny brak selektywności przy rozdzielaniu izomerów. Na przykład, współczynnik odpowiedniej mieszaniny lotnej cis-butenu-2 i butadienu-1,3 w temperaturze 50°C wynosi 1,3 dla 30% zawar-

2

tości węglowodorów przy zastosowaniu najbardziej selektywnych rozpuszczalników organicznych (acetonitryl, dwumetyloformamid, N-metylopirolidon).

Znane są na przykład z opisu patentowego St. Zjedn. Ameryki nr 2 375 576 i innych sposoby rozdzielania omawianych węglowodorów przy zastosowaniu również zjawiska chemosorpcji przy użyciu wodno-amoniakalnych roztworów soli jednowartościowej miedzi. Wadą procesu chemosorpcji przy pomocy wodno-amoniakalnych roztworów soli miedzi jest stosunkowo niska rozpuszczalność węglowodorów w roztworach chemosorpcyjnych mniej niż 5% wagowych, niska robocza temperatura poniżej 0°C oraz trudności w odzyskiwaniu unoszonego z roztworami amoniaku.

Celem zlikwidowania omówionych powyżej wad, w opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 2 376 239 stosowano jako czynniki rozdzielające roztwory soli jednowartościowej miedzi w zawierających protony rozpuszczalnikach organicznych na przykład, mieszaninach alkoholi i amin. Jednakże rozpuszczalniki zawierające grupy hydroksylowe, tworzą trwałe solwaty z dwuwartościową miedzią, aktywując reakcję dysproporcjonowania:



co powoduje niestabilność roztworów.

W opisach patentowych St. Zjedn. Ameryki 3 401 112, 3 449 240 zastosowano jako czynniki rozdziału, roztwory soli miedzi jednowartościowej w propionitrylu i acetonitrylu. Jednakże propionitryl

posiada stosunkowo niską temperaturę wrzenia i łatwo jest unoszony przez węglowodory. Odzyskanie go z węglowodorów przez przemywanie wodą jest utrudnione, ponieważ tworzy on z wodą mieszaninę azeotropową, zawierającą 24% wody. Dlatego też zaproponowano w opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 3 517 081 wyodrębnianie propionitrylu z węglowodorów za pomocą rektyfikacji ekstrakcyjnej z sulfonalem. Oczywiście jest, że wprowadzenie dodatkowej rektyfikacji ekstrakcyjnej znacznie utrudnia i podraża proces.

Celem wynalazku jest opracowanie ulepszonego sposobu rozdzielania bliskowrzących węglowodorów, a zwłaszcza węglowodorów różniących się liczbą i charakterem wielokrotnych wiązań w cząsteczkach lub/i liczbą podstawników przy wielokrotnym wiązaniu, pozwalającego na przeprowadzenie skutecznego rozdzielania wymienionych węglowodorów, bez jednoczesnego unoszenia rozpuszczalnika z rozdzielonymi węglowodorami i bez konieczności stosowania złożonego systemu odzyskiwania rozpuszczalnika z rozdzielonych węglowodorów.

Ulepszony sposób obejmuje rozdzielanie mieszanin bliskowrzących węglowodorów, zawierających znaczną ilość związków acetylenowych, jak również rozdzielanie omawianych węglowodorów, który pozwalałby na oddzielenie ich od małych ilości węglowodorów acetylenowych i cyklopentadienu.

Stwierdzono, że rozdzielanie bliskowrzących węglowodorów, różniących się liczbą i charakterem wielokrotnych wiązań w cząsteczce lub/i liczbą podstawników przy wielokrotnym wiązaniu, można skutecznie przeprowadzić przy pomocy czynników rozdzielających, stanowiących roztwory soli jednowartościowej miedzi, częściowo lub całkowicie dysocjujących w nieprotonowych rozpuszczalnikach organicznych, wybranych z grupy składającej się z N-alkilopodstawionych amidów kwasów zawierających fosfor i posiadających grupę $P = 0$, N-alkilopodstawionych amidów kwasów karboksylowych, N-alkilopodstawionych laktamów, dwualkilosulfotlenków, alkoksynitryli, N-podstawionych aminonitryli i estrów kwasów zawierających fosfor i posiadających grupę $P = 0$.

Effekt selektywności uzyskiwany przy zastosowaniu roztworów soli jednowartościowej miedzi w wymienionych rozpuszczalnikach osiąga się w wyniku dwóch efektów: własnego efektu selektywnego polarnego rozpuszczalnika organicznego i efektu tworzenia kompleksów na skutek wzajemnego oddziaływania węglowodorów z jonami jednowartościowej miedzi.

Wymienione rozpuszczalniki posiadają wysoką zdolność solwatującą w odniesieniu do kationu miedzi jednowartościowej i tworzą wystarczająco stabilne roztwory wielu soli jednowartościowej miedzi. Nie zawierają one w swojej strukturze grup z aktywnym atomem wodoru, na przykład grupy $-OH$, która prowadziłaby do wysokiej zdolności solwatującej w odniesieniu do kationów miedzi dwuwartościowej i sprzyjałaby reakcji dysproporcjonowania:



Równocześnie nie są one nadmiernie silnymi ligandami jednowartościowej miedzi, dzięki czemu możliwe jest ich zastąpienie takimi ligandami, jak alkeny i alkadieny, a zwłaszcza alkeny i alkadieny o 4—5 atomach węgla. Na tym polega przewaga opisanych rozpuszczalników nad acetonitrylem ujawnionym w opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 3 401 112, jako ewentualny rozpuszczalnik, ponieważ jest on nadmiernie silnym ligandem i w roztworze jego nie pojawia się w dostatecznym stopniu efekt tworzenia kompleksów podczas rozdzielania alkenów i alkadienów o 4—5 atomach węgla jak to opisano poniżej.

Rozpuszczalniki stosowane w sposobie według wynalazku, posiadają wystarczająco wysokie temperatury wrzenia, dzięki czemu nie tworzą one mieszanin azeotropowych z węglowodorami o 4—5 atomach węgla i nie wymagają one zastosowania specjalnego, złożonego procesu odzyskiwania ich z wydzielonych węglowodorów. W odróżnieniu od konieczności przeprowadzenia w przypadku stosowania propionitrylu, odzyskiwania na drodze rektyfikacji ekstrakcyjnej z sulfonalem.

Grupy alkilowe, podstawiające atomy wodoru w amino i oksy- grupach rozpuszczalnika, mogą zawierać od jednego do pięciu atomów węgla.

Najkorzystniejsze jest stosowanie rozpuszczalników posiadających jako podstawniki, grupy metylowe i etylowe. W takich rozpuszczalnikach wyższy jest własny selektywny efekt, niż w rozpuszczalnikach, posiadających jako podstawniki grupy propylowe, butylowe i pentylowe. Ponadto posiadają one większy efekt jonizujący i dysocjacja soli miedzi zachodzi w nich w większym stopniu.

Najkorzystniejsze jest stosowanie jako rozpuszczalników sześciometylotrójamiidu kwasu ortofosforowego $(CH_3)_6N_3O_3PO$, czterometylodwuamiidu kwasu metylofosforowodorowego $(CH_3)_4N_2PO$, dwumetyloacetamidu, N-metylopirolidonu, dwumetylosulfotlenku, β -metoksypropionitrylu, etoksypropionitrylu, dwumetyloaminocyjanu, dwuetyloaminocyjanianu i fosforanu trójmetylowego.

Jako sole miedzi jednowartościowej stosuje się różne sole, rozpuszczalne w wymienionych rozpuszczalnikach i w pełni, lub też chociażby częściowo w nich dysocjujące.

Najkorzystniejsze jest stosowanie soli kwasów mocnych, zawierających tlen, a zwłaszcza siarczanu miedzi, tiosiarczanu miedzi, siarczynu miedzi, azotanu miedzi, dwuchromianu miedzi, chloranu miedzi, fosforanu miedzi czy trójfluoroocetanu miedzi. Stosuje się również inne dobrze dysocjujące sole, a zwłaszcza czterofluoroboran miedzi, sześciofluorkrzemian miedzi i inne analogiczne.

Przy zetknięciu wymienionych bliskowrzących węglowodorów z roztworami miedzi stosowanymi w sposobie według wynalazku zachodzi pochłanianie bardziej nienasyconych węglowodorów.

Wydzielanie tzn. desorpcję pochłoniętych węglowodorów z czynnika rozdzielającego prowadzi się różnymi znanymi sposobami, na przykład na drodze ogrzewania, przez działanie zmniejszonego ciśnienia, na drodze przedmuchiwania obojętnym gazem, zwłaszcza azotem, lub węglowodorami, lub

też na drodze ekstrakcji przy użyciu węglowodorów parafinowych.

W celu ułatwienia desorpcji węglowodorów z czynnika rozdzielającego dodaje się do niego składniki wyżej wrzące niż rozdzielane węglowodory, ale niżej niż zastosowany polarny rozpuszczalnik w takiej ilości, aby zapewnić obniżenie temperatury wrzenia czynnika rozdzielającego. Jako tego rodzaju dodatki stosuje się nawet te organiczne substancje, które same nie są wystarczające skuteczne przy rozdzielaniu wymienionych węglowodorów, zarówno w czystej postaci, jak i w zestawie z roztworami jednowartościowej miedzi z powodu zbyt małej zdolności jonizującej. Stosuje się zwłaszcza metyloetyloketon, aceton i benzen.

Omówione roztwory miedzi jednowartościowej w nieprotonowych rozpuszczalnikach stosuje się w celu dokładnego oczyszczenia węglowodorów od małych ilości związków acetylenowych i cyklopentadienu. W ten sposób uzyskuje się końcową zawartość związków acetylenowych i cyklopentadienu w oczyszczonych węglowodorach nie większą niż 0,0005%. Zawartość ta odpowiada wymaganiom stawianym monomerom, na przykład izoprenowi i butadienowi, stosowanych w stereoregularnej polimeryzacji w obecności metaloorganicznych katalizatorów.

Znaczne ilości związków α -acetylenowych obecnych w mieszaninach węglowodorów kierowanych do rozdzielania, mogą spowodować wytrącenie się z wymienionych roztworów wybuchowych acetylenków miedzi.

Stwierdzono, że rozdzielanie mieszanin węglowodorowych zawierających większe ilości związków α -acetylenowych, skutecznie wykonuje się, prowadząc proces dwuetapowo. W pierwszym etapie oddziela się związki α -acetylenowe na drodze kontaktowania mieszaniny węglowodorowej z rozpuszczalnikami organicznymi wymienione wyżej nie zawierającymi jednakże soli miedzi. Pochłonięte acetylenowe związki oddziela się od rozpuszczalnika, a rozpuszczalnik ponownie kieruje się do kontaktowania z węglowodorami.

W drugim etapie węglowodory pozbawione związków α -acetylenowych razem z niewielką ilością rozpuszczalnika poddaje się rozdzielaniu za pomocą opisanych roztworów soli jednowartościowej miedzi w wymienionych rozpuszczalnikach. W celu utrzymania w roztworze pożądanego stężenia miedzi, część rozpuszczalnika oddestylowuje się i zwraca do etapu pierwszego. Zawracana część rozpuszczalnika zwykle odpowiada tej ilości rozpuszczalnika, którą wprowadza się razem z węglowodorami w celu rozdzielania, po usunięciu z nich związków acetylenowych.

W analogiczny sposób, jednocześnie ze związkami α -acetylenowymi usuwa się szereg domieszek jak związki zawierające tlen, siarkę i azot, przechodzenie których z solami miedzi jednowartościowej do systemu rozdzielania jest niepożądane, ponieważ wśród nich mogą być obecne utleniacze lub silniejsze ligandy, niż pochłanianie węglowodory.

Poniżej podaje się szczegółowy opis korzystnego wariantu rozdzielania bliskowrzących węglowo-

dorów sposobem według wynalazku zilustrowanego rysunkiem. Na rysunku przedstawiono podstawowy schemat technologiczny obejmujący typowy zestaw aparatury do wykonania sposobu według wynalazku przy zastosowaniu rektyfikacji ekstrakcyjnej. Zestaw ten stosuje się do rozdzielania mieszanin węglowodorów zawierających znaczne zawartości związków α -acetylenowych. W przypadku gdy zawartość związków α -acetylenowych w mieszaninie węglowodorów jest nieznaczna, pierwsza połowa schematu technologicznego nie ma zastosowania.

Mieszaninę przeznaczoną do rozdzielania węglowodorów podaje się przewodem 1 do parownika 2, a następnie do środkowej części ekstrakcyjnej kolumny rektyfikacyjnej 3, wyposażonej w podgrzewacz 4 i cząstkowy skraplacz 5. Do górnej części kolumny 3 przewodem 6 podaje się polarny rozpuszczalnik organiczny.

Podczas kontaktowania węglowodorów z rozpuszczalnikiem zachodzi oddzielanie związków acetylenowych od innych węglowodorów. Ze szczytu kolumny 3 odbiera się frakcję, oczyszczoną z większych ilości związków acetylenowych i kieruje się do skraplacza 5. Skroploną w skraplaczu-kondensatorze 5 część węglowodorów i porwanego rozpuszczalnika zwraca się przewodem 7 do kolumny 3 jako flegmę, a pozostałą część oczyszczonej frakcji z porwanym rozpuszczalnikiem kieruje się przewodem 8 do fazy rozdzielania w kolumnie rektyfikacji ekstrakcyjnej 9, wyposażonej w podgrzewacz 10 i skraplacz 11. Do górnej części kolumny 9 podaje się przewodem 12 czynnik rozdzielający roztwór jednej lub kilku soli jednowartościowej miedzi w wymienionym polarnym rozpuszczalniku organicznym.

Z górnej części kolumny 9 odbiera się mniej nienasycone (lub mniej sorbuje się) węglowodory i kieruje do skraplacza 11, gdzie ulegają one kondensacji. Część kondensatu zwraca się do kolumny 9 przewodem 13 jako flegmę, a pozostałą część jako gotowy produkt odbiera się przewodem 14. W podgrzewaczu 10 zachodzi odparowywanie mniej nienasyconych węglowodorów od czynnika rozdzielającego na drodze ciągłej cyrkulacji poprzez dolną część kolumny 9.

Czynnik rozdzielający zawierający pochłonięte bardziej nienasycone węglowodory z kolumny 9 kieruje się przewodem 15 do desorbera 16, zaopatrzonego w skraplacz 17 i podgrzewacz 18. W desorberze 16 z ogrzanego czynnika rozdzielającego przechodzącego z podgrzewacza 18, następuje odparowywanie pochłoniętych węglowodorów nienasyconych. Ze szczytu desorbera 16 odbiera się oddzielony węglowodór (na przykład, butadien-1,3, izopropen itp.) i kieruje się do skraplacza 17, gdzie zachodzi kondensacja. Część kondensatu zwraca się przewodem 19 jako flegmę do desorbera 16, a pozostałą część odbiera się przewodem 20, jako produkt końcowy.

Uwolniony od węglowodorów czynnik rozdzielający z desorbera 16 kieruje się przewodem 21 w celu odzyskania ciepła do podgrzewacza 10, po czym ochładza się w chłodnicy 22 i kieruje się ponownie przewodem 12 do kolumny 9.

Część czynnika rozdzielającego odbiera się przewodem 21 w celu regeneracji (od dimerów itp.), czego nie zaznaczono na rysunku. W procesie regeneracji z czynnika rozdzielającego odpędza się część rozpuszczalnika porwanego z kolumny 3, którą zawraca się do przewodów 6 a następnie kieruje do kolumny 3.

Rozpuszczalnik z pochłoniętymi węglowodorami acetylenowymi z kolumny 3 podaje się przewodem 23 do desorbera 24, zaopatrzonego w cząstkowy skraplacz 25 i podgrzewacz 26, gdzie zachodzi odparowywanie podstawowej części węglowodorów acetylenowych. Skondensowane w cząstkowym skraplaczu 25 rozpuszczalnik i część węglowodorów zawraca się przewodem 27 do desorbera 24 jako flegmę. Nieskondensowane związki acetylenowe odprowadza się z układu przewodem 28.

Rozpuszczalnik, uwolniony od związków acetylenowych, z desorbera 24 podaje się przewodem 29 w celu odzyskania ciepła do podgrzewacza 4 i do parownika 2, a następnie ochładza się w chłodnicy 30 i ponownie podaje się przewodem 6 do kolumny 3.

Jak widać z przytoczonego rysunku, sposób według wynalazku charakteryzuje się prostotą i po-

zwala na prowadzenie procesu bez konieczności stosowania specjalnego etapu odzyskiwania rozpuszczalnika. Oprócz tego, sposób według wynalazku pozwala na usunięcie z rozdzielanych węglowodorów dużych ilości związków acetylenowych. Oddzielanie małych ilości węglowodorów acetylenowych zachodzi podczas kontaktowania z czynnikiem rozdzielającym w oddzielonej kolumnie rektyfikacji ekstrakcyjnej (poza schematem) i z następującą desorbcją. Procesy rektyfikacji ekstrakcyjnej i desorbpcji mogą być prowadzone w jednej kolumnie. W tym przypadku odprowadzenie bardziej nienasyconych węglowodorów przeprowadza się w fazie parowej stosując boczne odprowadzenie.

Sposób według wynalazku wykonuje się nie tylko tak jak opisano powyżej, ale również w instalacjach do ekstrakcji ciekłej (ciecz-ciecz) i absorpcji przeciwprądowej.

Sposób według wynalazku ilustrują konkretne przykłady rozdzielania bliskowrzących węglowodorów.

Przykład I—III. Mieszaninę węglowodorów zawierającą jako podstawowy składnik węglowodór o 4 atomach węgla podanych w kolumnie 1

Tablica 1

Nazwa węglowodorów	α^0	α^∞	α^∞	α^∞				
	Prężność pary czystych węglowodorów	W obecności acetonitrylu (bez soli)	W obecności 10% wag. Cu_2SO_4 w acetonitrylu	Przykład I W obecności roztworu 5% wag CuCl w sześciometylotrójamidzie kwasu ortofosforowego		Przykład II W obecności roztworu 50% wag. CuSO_4 w metoksypropionitrylu		Przykład III W obecności 8,7% wag. Cu_2SO_4 w estrze metylowym kwasu metylofosforowodorowego
				w odniesieniu do butadienu 1,3	w odniesieniu do izobutenu	w odniesieniu do butadienu 1,3	w odniesieniu do izobutenu	w odniesieniu do butadienu 1,3
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Propan	3,01134	—	—	15,17	4,76	22,35	4,14	—
Izobutan	1,189	4,18	4,21	7,82	2,45	9,64	1,78	—
Propen	3,594	—	—	6,45	2,02	8,21	1,52	11,34
n-Butan	0,869	2,960	3,02	5,43	1,700	7,6	1,41	4,98
Izobuten	1,060	1,950	1,96	3,18	1,00	5,4	1,0	2,96
Buten-1	1,053	1,950	1,96	1,94	0,609	3,00	0,56	2,96
trans-Buten-2	0,842	1,66	1,69	2,85	0,895	2,91	0,54	2,63
cis-Buten-2	0,785	1,45	1,495	2,37	0,740	2,75	0,51	2,12
Butadien-1,3	1,00	1,00	1,00	1,0	0,310	1,00	0,18	1,00
Propadien								
Metylopropadien	2,765	2,03	2,01	0,76	0,240	0,63	0,12	—
Butenin	0,639	0,76	0,75	0,446	0,14	0,389	0,07	0,564
Propyn	0,787	0,39	—	niż 0,1 } mniej }	mniej } niż 0,1 }	mniej } niż 0,1 }	mniej } niż 0,1 }	mniej } niż 0,1 }
Butyn-1	1,996	0,99	—					
Butyn-2	0,548	0,47	—					
Butyn-2	0,383	0,29	—	0,323	0,101	0,267	0,05	0,364

tablicy 1 kontaktuje się z roztworem soli miedzi jednowartościowej w polarnym rozpuszczalniku organicznym. Wykonuje się pomiar współczynników względnej lotności węglowodorów (α^∞). Znaczenia α^∞ w temperaturze 50°C przy „nieskończonym” rozcieńczeniu czynnikiem rozdzielającym podano w tablicy 1.

Z porównania przytoczonych wartości α^∞ wynika, że selektywność czynników rozdzielających stosowanych w sposobie według wynalazku jest znacznie wyższa niż czystego acetonitrylu. Równocześnie z porównania wartości α^∞ przytoczonych w kolumnie 3 i 4 tablicy 1 wynika, że w roztworach soli miedzi jednowartościowej w acetonitrylu brak jest istotnego efektu tworzenia kompleksu jonów miedzi z węglowodorami, co

świadczy o nieprawidłowości przekonania o efektywności roztworów jednowartościowej miedzi w acetonitrylu podczas rozdzielania węglowodorów jak podano w opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 3 401 112.

Jak widać nie każdy rozpuszczalnik organiczny może być stosowany w celu otrzymania selektywnych roztworów soli jednowartościowej miedzi.

Przykład IV—V. Mieszanie węglowodorów o 5 atomach węgla kontaktuje się z roztworem soli miedzi jednowartościowej w rozpuszczalnikach organicznych. Wykonuje się pomiar współczynników względnej lotności węglowodorów (α^∞). Wartości α^∞ przy „nieskończonym” rozcieńczeniu węglowodorów czynnikiem rozdzielającym w temperaturze 50°C podano w tablicy 2.

Tablica 2

Nazwa węglowodoru	α° — stosunek prężności par czystych węglowodorów	α^∞ — w obecności czystego N-metylo-pirolidonu	Przykład IV	
			α° w obecności roztworu 12% Cu_2SO_4 w N-metylo-pirolidynie	α^∞ — w obecności roztworu 43% CuS_2O_3 w sześciometylotrójamidzie kwasu ortofosforowego
			w odniesieniu do izoprenu	
1	2	3	4	5
Izopentan	1,204	4,69	8,45	19,5
3-metylobuten-1	1,536	3,47	3,61	3,3
2-metylobuten-1	1,099	2,18	2,85	4,24
2-metylobuten-2	0,867	1,75	2,61	5,83
Izopren	1,0	1,0	1,0	1,0
trans-pentadien-1,3	0,774	0,77	0,80	0,85
Cyklopentadien	0,807	0,545	0,79	—
cis-pendatien-1,3	0,725	0,70	0,60	0,67
Pentyn-2	0,482	0,46	0,50	
3,3-dwumetylobutyn	0,937	0,83	mniej niż 0,1	mniej niż 0,1
Pentyn-1	0,333	0,48	„	„
2-metylobuten-1-yn-3	1,049	0,5	„	„

Z przytoczonych wartości α^∞ wynika, że selektywność czynników rozdzielających stosowanych w sposobie według wynalazku jest znacznie wyższa, niż czystego N-metylopirolidonu.

Przykłady VI—XIV. Mieszanie zawierającą dwa węglowodory w stosunku 1:1, rozpuszcza się w czynniku rozdzielającym, którym jest roztwór soli jednowartościowej miedzi w polarnym rozpuszczalniku organicznym. Wykonuje się pomiar współczynników względnej lotności węglowodorów (α). Wartości współczynników względnej lotności w temperaturze 50°C przytoczono w tablicy 3.

Z przytoczonych danych wynika, że rozpuszczalniki stosowane w sposobie według wynalazku są wystarczająco selektywne przy rozdzielaniu zarówno węglowodorów, różniących się ilością wiązań wielokrotnych (na przykład cis-buten-2 i butadien-1,3; 2-metylo-2-buten, izopren i inne), jak

również przy rozdzielaniu izomerów (na przykład buten-1 i izobuten).

Przykłady XV—XVII. Sporządza się roztwory soli jednowartościowej miedzi o różnym składzie bez dodatków i z dodatkiem składników, wrzących niżej, niż rozpuszczalnik polarny i wyżej, niż rozdzielane węglowodory. Wykonuje się pomiary temperatury wrzenia roztworów pod ciśnieniem 760 mm słupa rtęci. Z wymienionymi roztworami kontaktuje się mieszaniny węglowodorów i wykonuje się pomiar współczynników względnej lotności. Dane przytoczone są w tablicy 4.

Z danych tych wynika, że dodatek niskowrzących składników w ilości 9—12% znacznie obniża temperaturę wrzenia czynnika rozdzielającego bez istotnego obniżenia selektywności.

Obniżenie temperatury wrzenia czynnika rozdzielającego konieczne jest w celu obniżenia tem-

Tablica 3

Numer przykła- du	Rozdzielane węglowodory	Stosunek prężności par czystych węglowodorów	Czynnik rozdzielający	Zawartość soli w roztworze, w % wagowych	Zawartość węglowodorów w czynniku rozdzielającym	α współczynnik względnej lotności węglowodorów w obecności czynnika rozdzielającego
1	2	3	4	5	6	7
VI	cis-buten-2 i butadien-1,3	0,78	$\text{Cu}_3(\text{PO})_4$ w β -metoksypropionitrylu	45,2	15	1,59
VII	2-metylo-2-buten i izopren	0,87	$\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3$ w sześciometylotrójamidzie kwasu ortofosforowego	20,0	15	2,1
VIII	„	„	$\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COO})$ w β -metoksypropionitrylu	22,4	15	1,65
IX	„	„	$\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COO})$ w dwuetylocyjanoamidzie	15,0	10	1,59
X	„	„	CuNO_3 w estrze metylowym kwasu etylofosforowodorowego	7,4	15	1,56
XI	Izobuten i buten-1	1,0	Cu_2SO_3 w β -metoksypropionitrylu	41,5	12	1,19
XII	Izobuten i buten-1	1,0	CuNO_3 w sześciometylotrójamidzie kwasu ortofosforowego	20,0	10	1,23
XIII	penten-1 i cis pentadien-1,3 (piperylen)	1,57	$\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COO})$ w estrze trójmetylowym kwasu ortofosforowego	15,0	15	3,73
XIV	cis-buten-2 i butadien-1,3	0,78	Cu_2BF_4 w N-metylopirolidonie	10,0	15	2,0

peratury w kubach kolumny rektyfikacji ekstrakcyjnej i desorpcyjnej.

Przykład XVIII. Frakcję odwodorniania butylenów, zawierającą 15% n-butanu, 5% izobutenu, 20% butenu-1, 28% butenu-2 i 32% butadienu-1,3 poddaje się rozdzielaniu na drodze rektyfikacji ekstrakcyjnej w obecności elektrolitycznego czynnika, zawierającego 14% wag. Cu_2SO_4 i 86% wag. N-metylopirolidonu. (Ponieważ związki acetylenowe są nieobecne, ma zastosowanie jedynie druga połowa instalacji przedstawionej na rysunku). Warunki rozdzielania: temperatura szczytu kolumny 9 rektyfikacji ekstrakcyjnej — 40°C, stopień deflegmacji (wewnętrzny) 2,0. Stosunek czynnik ekstrakcji: zasilanie wynosi 6:1. Jako rezultat rozdzielania otrzymuje się butadien o stężeniu 9,5%. Wydajność wyodrębniania butadienu stanowi 97%.

Przykład XIX. Mieszaninę zawierającą 50% izobutyleny i 50% butenu-1, poddaje się rozdzielaniu w kolumnie 9 na drodze rektyfikacji ekstrakcyjnej przy pomocy roztworu, zawierającego

20% wagowych $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3$ i 80% dwumetyloacetamidu.

45 Rozdzielanie prowadzi się w kolumnie o wydajności 70 pólk teoretycznych przy stopniu deflegmacji 12.

W wyniku tego procesu otrzymuje się izobutylen o stężeniu 99%, oraz buten-1 zawierający 2,0% izobutyleny. Stosunek czynnik ekstrakcji: zasilanie wynosi 15:1.

Przykład XX. Mieszaninę butenu-1, cis-buten-2 i butadienu-1,3, zawierającą te składniki w stosunku wagowym 1:1:1 poddaje się rozdzielaniu w kolumnie 9 na drodze rektyfikacji ekstrakcyjnej z roztworem 50% wagowych Cu_2SO_4 w β -metoksypropionitrylu. Warunki rozdziału są następujące:

60 wydajność kolumny — 40 pólk teoretycznych
stopień deflegmacji ~ 2,2
temperatura ~ 50°C

Ilość podawanego czynnika ekstrakcji w stosunku do mieszaniny zasilającej wynosi wagowo 8:1.

Tablica 4

Nu- mer przy- kła- du	Rozpuszczalnik i jego zawar- tość w % wag.	Sól miedziawa i jej zawartość w % wag.	Dodatek obni- żający tempe- raturę wrzenia % wag.	Temperatura wrzenia roz- tworów w °C pod ciśnieniem 760 mm słupa rtęci	Rozdziela- ne węgło- wodory	α^∞ w obec- ności czynnika rozdziela- jącego
1	2	3	4	5	6	7
XV	N-metylopi- roliden 89%	Cu_2SO_4 11%	—	>200	izobuten 1 buten-1	1,65
	acetone 99,2%	Cu_2SO_4 0,8% (granica roz- puszczalności)	—	58	„	nieselek- tywny
	N-metylopi- rolidon 79%	Cu_2SO_4 — 11%	acetone — 10%	125	„	1,4
XVI	Sześciomety- lotrójamid kwasu orto- fosforowego 80%	Cu_2SO_4 20%	—	>250	2-mety- lo-2-bu- ten i izo- pren	2,4
	metyloetylo- keton 97,5%	Cu_2SO_4 — 2,5% (granica roz- puszczalności)	—	80,1	„	1,23
	Sześciomety- lotrójamid kwasu orto- fosforowego 68%	Cu_2SO_4 20%	metyloetylo- keton 12%	137	„	2,0
XVII	N-metylopi- rolidon 89%	Cu_2SO_4 — —11%	—	>200	cis-bu- ten-2 i buta- dien-1,3	2,8
	benzen 98%	Cu_2SO_4 2% (granica roz- puszczalności)	—	85	Cu_2SO_4 — —11%	nieselek- tywny
	N-metylopi- rolidon 80%	Cu_2SO_4 11%	benzen 9%	145	„	2,38

Przykład XXI. Izopren otrzymany w wy-
niku odwodnienia izopentanu, zawierający
0,016% wagowych związków α -acetylenowych (w
tej liczbie 3-metylo-butynu-1, w ilości 0,0005%,
2-metylobutenu-1,3-inu w ilości 0,015%, pentynu-1
w ilości 0,0005%) i 1,1% wagowych cyklopentadie-
nu, przepuszcza się, w celu usunięcia z niego ace-
tylenowych związków i cyklopentadienu w tem-
peraturze 75°C przez nasadkową kolumnę o wy-
sokości 0,5 m, wypełnioną 73 g roztworu 10,4%
wagowych Cu_2SO_4 w N-metylopirolidonie. Po prze-
puszczeniu 16,2 g izopropenu w oczyszczonym izo-
premie nie wykryto α -acetylenowych związków
(czułość metody analizy na α -acetylenowe związ-
ki wynosi 0,0002% wagowych). Zawartość cyklo-
pentadienu w oczyszczonym izoprenie wynosiła
0,3% wagowych.

Przykład XXII. Oczyszcza się według me-
todyki podanej w przykładzie XXI od związków

acetylenowych i cyklopentadienu, frakcję izoamy-
leno-izoprenową, zawierającą 29,4% izoprenu,
45,3% izoamylenów, 17,1% n-amylenów 2,9 izopren-
tanu, 3,5% n-pentanu, 1,7% piperylenów, 0,1% cy-
klopentadienu i 0,023% związków α -acetyleno-
wych. Jako czynnik rozdzielający stosuje się roz-
twór 6,2% wagowych CuNO_3 w dwumetyloaceta-
midzie, w ilości 64 g. Przepuszcza się przez ko-
lumnę 25,3 g frakcji. W oczyszczonej frakcji nie
wykryto związków α -acetylenowych. Zawartość
cyklopentadienu wynosi 0,02% wagowych, pipery-
lenu 0,6% wagowych.

Przykład XXIII. Oczyszcza się od związków
acetylenowych i cyklopentadienu izopren o skła-
dzie analogicznym jak w przykładzie XXI według
metodyki podanej w przykładzie XXI. Jako czyn-
nik rozdzielający stosuje się 12,5% roztwór
 Cu_2SO_3 w dwumetylosulfotlenku w ilości 75 g.
Przez kolumnę przepuszcza się 52,3 g izoprenu.

W oczyszczonym izoprenie zawartość związków α -acetylenowych wynosi 0,0006% wagowych. Zawartość cyklopentadienu wynosi 0,4% wagowych.

Przykład XXIV. Oczyszcza się z węglowodorów α -acetylenowych według metodyki opisanej w przykładzie XXI, frakcję węglowodorów o 4 atomach węgla otrzymaną w wyniku pirolizy benzyny, zawierającą 30,5% butadienu, 30,4% izobutylenu, 24,8% n-butylenów, 9,9% n-butanu, 4,4% izobutanu, 0,3% związków α -acetylenowych (w tej liczbie 0,21% butenu-1, 0,01% propynu, i 0,08% butynu-1). Jako czynnik oczyszczający (czynnik rozdzielający) stosuje się 15,3% wagowych roztworu $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_6$ w β -metoksypropionitrylu, użytym w ilości 65 g. Przez kolumnę przepuszcza się 78 g frakcji C_4 . W oczyszczonej frakcji zawartość związków α -acetylenowych wynosi 0,001% wagowych.

Przykład XXV. Izopren, zawierający 0,016% związków α -acetylenowych, 0,5% cyklopentadienu i 1,0% piperylenu poddaje się oczyszczeniu od acetylenowych związków i cyklopentadienu na drodze rektyfikacji ekstrakcyjnej z zastosowaniem jako czynnika rozdzielającego roztworu 13,7% wagowych Cu_2SO_4 w sześciometylotrójamidzie kwasu ortofosforowego.

Warunki rozdziału: Wydajność kolumny rektyfikacji ekstrakcyjnej — 50 pólak teoretycznych, ciśnienie 1 atm, temperatura 70°C, stopień deflegmacji 2, stosunek czynnik ekstrahujący: zasilanie 10:1 wagowo. Otrzymuje się izopren nie zawierający związków α -acetylenowych. Zawartość cyklopentadienu w izoprenie wynosi 0,0005% wagowych, a piperylenu 0,2% wagowych.

Przykład XXVI. Frakcję C_4 otrzymaną na drodze utleniającego odwodorniania butanu przy pomocy jodu, zawierającą 2,2% butanu, 2% butenu-1, 2% trans-butenu-2, 1,5% cis-butenu-2, 69% butadienu-1,3, 0,1% butynu-1, 2% butenu-1, 0,1% butynu-2 i 0,1% związków zawierających tlen i siarkę poddaje się rozdzielaniu celem usunięcia butadienu-1,3.

Rozdzielanie przeprowadza się dwuetapowo. W pierwszym etapie, obejmującym przejście przez kolumnę rektyfikacji ekstrakcyjnej 3 i desorber 24, przeprowadza się oczyszczenie frakcji C_4 od związków acetylenowych (głównie butenu-1), jak również od domieszek zawierających tlen i siarkę. Jako rozpuszczalnik w kolumnie 3 stosuje się dwumetyloacetamid.

Warunki oczyszczenia: Temperatura szczytu kolumny 3 — 40°C. Stopień deflegmacji 0,8. Stosunek rozpuszczalnik: zasilanie (wagowo) 1,7:1. Otrzymana frakcja zawiera nie więcej niż 0,01% związków acetylenowych.

Oczyszczoną frakcję kieruje się do rozdzielania do kolumny 9, gdzie następuje wydzielanie butadienu-1,3. Jako czynnik rozdzielający stosuje się 5% roztwór CuNO_3 w dwumetyloacetamidzie.

Warunki rozdziału: Temperatura szczytu kolumny 9 — 40°C.

Stopień deflegmacji (wewnętrzny) 5.

Stosunek czynnik rozdzielający zasilanie wynosi 6:1.

Otrzymuje się 99,5%-owy butadien. Stopień usunięcia butadienu wynosi 97%.

Przykład XXVII. Frakcję otrzymaną w procesie pirolizy benzyny, zawierającą 16% izopentanu, 16% n-pentanu, 18% izoamylenów, 20% izoprenu, 10% piperylenu, 1,5% cyklopentadienu, 0,08% pentynu-1 i 0,2% 2-metylobuten-1-3-inu (izopantenu) poddaje się rozdzielaniu w celu usunięcia frakcji dwuolefin.

Rozdzielanie przeprowadza się dwuetapowo zgodnie z schematem podanym na rysunku. W pierwszym etapie, obejmującym przejście przez kolumnę 3 rektyfikacji ekstrakcyjnej i desorber 24, przeprowadza się oczyszczenie frakcji C_5 od związków acetylenowych (głównie od 2-metylo-1-buten-1-3-inu). Jako rozpuszczalnik stosuje się N-metylopirolidon.

Warunki oczyszczania: Temperatura szczytu kolumny 3 — 40°C, Stopień deflegmacji — 1,0.

Stosunek rozpuszczalnik: zasilanie 2:1 (wagowo). Otrzymuje się frakcję C_5 , zawierającą nie więcej niż 0,01% acetylenowych węglowodorów (w tej liczbie nie więcej niż 0,008 2-metylo-1-buten-1-3-inu), którą kieruje się następnie w drugim etapie w celu rozdzielania do kolumny 9 rektyfikacji ekstrakcyjnej i desorbera 16.

W kolumnie 9 przeprowadza się rozdzielanie węglowodorów. Jako czynnik rozdzielający stosuje się 15% roztwór Cu_2SO_4 w N-metylopirolidynie.

Warunki rozdziału: Temperatura szczytu kolumny 9 — 40°C.

Stopień deflegmacji (wewnętrzny) 2.

Stosunek czynnik rozdzielający: zasilanie (wagowo) 8:1.

Otrzymuje się frakcję zawierającą 99,5% wagowych dwuolefin o 5 atomach węgla.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób rozdzielania bliskowrzących węglowodorów, różniących się liczbą i charakterem wielokrotnych wiązań w cząsteczkach i/lub liczbą podstawników przy wielokrotnym wiązaniu przez kontaktowanie ich z czynnikami rozdzielającymi i stanowiącymi roztwory soli jednowartościowej miedzi w polarnych rozpuszczalnikach organicznych, **znamienny tym**, że mieszaninę niskowrzących węglowodorów zawierającą węglowodory z wiązaniem α -acetylenowym kontaktuje się z N-alkilopodstawionymi amidami kwasów zawierających fosfor i posiadających grupę $\text{P} = 0$, N-alkilopodstawionymi amidami kwasów karboksylowych, N-alkilopodstawionymi laktamami, dwualkilosulfotlenkami, alkoksynitrylami, N-alkilopodstawionymi aminonitrylami lub estrami kwasów zawierających fosfor i posiadających grupę $\text{P} = 0$, a następnie z roztworem soli jednowartościowej miedzi w tych rozpuszczalnikach, albo w przypadku gdy rozdzielane węglowodory nie zawierają większych ilości związków α -acetylenowych kontaktuje się je tylko z roztworem soli jednowartościowej miedzi w rozpuszczalniku organicznym.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się sześciometylotrójamid kwasu ortofosforowego, czterometylo-

amid kwasu metylofosfonowego o wzorze $(CH_3)_2N_2PO$, dwumetyloamid kwasu dwumetylofosfinowego o wzorze $(CH_3)_4NPO$.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się trójmetyloortofo-

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się dwumetyloaceta-

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się N-metylopiralidon.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że

jako rozpuszczalnik stosuje się dwumetylosulfotlenek.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się β -metoksypropionitryl lub etoksypropionitryl.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się dwuetyloaminonitryl.

9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako sole miedzi jednowartościowej stosuje się

10. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że jako sole miedzi stosuje się Cu_2SO_4 , Cu_2SO_3 , $Cu_2S_2O_8$ lub $Cu(CF_3COO)$.

ERRATA

Tablica 4. Rubryka 6 pozycja XVII

jest: Cu_2SO_4 —11%

powinno być: cis- buten-2 i butadien-1,3

łam 16, wiersz 47

jest: niskowrzących

powinno być: bliskowrzących

łam 16, wiersz 56

jest: P % O

powinno być: P = O

