



NORGE

[NO]

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 136367

(51) Int. Cl.² C 10 G 29/20

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

(21) Patentsøknad nr. 3109/70

(22) Inngitt 14.08.70

(23) Løpedag 14.08.70

(41) Alment tilgjengelig fra 12.03.71

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 16.05.77

(30) Prioritet begjært 11.09.69, Forbundsrepublikken Tyskland,
nr. P 19 45 902

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte til spaltning av addukter av
karbamid og n-paraffiner ved oppvarming
i et gasstett kar.

(71)(73) Søker/Patenthaver EDELEANU GESELLSCHAFT MBH,
Stresemannallee 36,
D-Frankfurt/Main,
Forbundsrepublikken Tyskland.

(72) Oppfinner HERMANN FRANZ, Neu-Isenburg,
MAX KUNERT, Neu Wulmstorf,
Forbundsrepublikken Tyskland.

(74) Fullmektig Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Norsk patent nr. 87687

Addukter av karbamid og n-paraffiner, i det følgende kalt "addukter", oppstår ved kjente karbamidparaffineringsfremgangsmåter ved adskillelse av n-paraffiner fra hydrokarbonblandinger. Adduktene fremkommer alt etter typen av de kjente fremgangsmåter enten som rene krystallinske kornede stoffer som bare består av karbamid og n-paraffiner eller som korn hvori det er innesluttet vann eller et annet oppløsningsmiddel eller begge. Også vann- resp. oppløsningsmiddelfuktige addukter fremkommer. Utvinningen av n-paraffiner og gjenvinningen av karbamidet foregår ved spaltning av adduktene.

Det er kjent å spalte adduktene ved oppvarming. Er adduktene vannfrie så er det kjent å senke spaltningstemperaturen ved tilsetning av vann ved oppvarmingen. Er adduktene vannholdige, så er det kjent at spaltningstemperaturen er desto lavere jo høyere vanninnholdet er. Alle kjente fremgangsmåter har den ulempe at enten er spaltningstemperaturen for høy eller de ved spaltningen nærværende vannmengder ufordelaktig store. En for høy spaltningstemperatur fører nemlig til karbamidtap ved avspaltning av ammoniakk og karbondioksid og ved andre bi-reaksjoner som f.eks. biuretdannelse. For store vannmengder i den til spaltningen tilførte adduktmasse er likeledes ufordelaktig da den ved spaltningen dannede vandige karbamidoppløsningen deretter fremkommer for fortynnet for til på nytt å anvendes til adduktering. En oppkonsentrering ved avdampning av overskytende vannmengder er uunngåelig for fornyet anvendelse. En ytterligere ulempe ved alle kjente fremgangsmåter består i at spaltningstemperaturen ikke bare avhenger av mengden av det ved spaltningen nærværende vann, men dessuten av kjedelengden av det addukterte n-paraffin. Med økende kjedelengde øker spaltningstemperaturen. Ved denne avhengighet oppstår vanskeligheter ved den kontinuerlige gjennomføring av fremgangsmåten til ad-

skillelse av n-paraffiner fra hydrokarbonblandingen så snart deres sammensetning svinger.

Det er derfor oppfinnelsens oppgave å tilveiebringe en fremgangsmåte til spaltning av addukter hvor spaltnings-temperaturen ligger så lavt at intet karbamidtap kan opptre ved bireaksjoner og hvor denne lave spaltningsstemperatur oppnås med tilstrekkelig liten vannmengde således at den ved spaltningen dannede vandige karbamidopløsning ikke behøver å oppkonsentreres. Videre er det oppfinnelsens oppgave å tilveiebringe en fremgangsmåte hvor spaltningstemperaturen praktisk talt er uavhengig av kjedelengden av de i adduktet inneholdte n-paraffiner således at fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen fordelaktig kan anvendes ved avparaffinering av hydrokarbonblandinger hvis sammensetning svinger sterkt. Det er også oppfinnelsens oppgave å tilveiebringe den for gjennomføring av denne fremgangsmåte nødvendige innretning.

Oppfinnelsen vedrører altså en fremgangsmåte for spaltning av vannholdige addukter av karbamid og n-paraffiner ved oppvarming av disse i et kar i nærvær av minst ett med vann ikke blandbart, men n-paraffinopløsende oppløsningsmiddel som ikke danner addukter med karbamid til en spaltning av adduktene er oppnådd, idet fremgangsmåten er karakterisert ved at

- a) adduktene blandes med oppløsningsmiddel,
- b) blandingen oppvarmes i et gasstett kar til adduktet er fullstendig spaltet,
- c) oppvarmingen fortsettes i det minste til innholdet i karet er separert i to sjikt.

Ved å holde karet lukket under oppvarmingsvarigheten sikres at ingen bestanddel av karinnholdet kan unnvike før sjiktadskillelsen er foregått. Dette gjelder spesielt for lettflyktige bestanddeler som ved spaltningsstemperaturen selv ved en tilbakeløpskjøler ikke kan hindres i å unnvike fra karet. Ved for liten dimensjonering av tilbakeløpskjøleren ville de kunne unnvike, ved tilstrekkelig dimensjonering ville en betraktelig del i form av kondensat, stadig oppholde seg i tilbakeløpskjøleren og således være unndradd karinnholdet. Som lettflyktende bestanddel gjelder hovedsakelig azeotropen av vann og oppløsningsmiddel som uavhengig av det eventuelt anvendte oppløsningsmidlets kokepunkt stadig koker lavere enn vann. Da imidlertid fortrinnsvis lavere enn vann kokende oppløsningsmidler

anvendes, som lavere hydrokarboner og lavere klorhydrokarboner, ligger kokepunktet for det azeotrop som danner seg med vann dessuten under disse oppløsningsmidlers kokepunkt.

Ved at intet innhold av karinnholdet unnviker under oppvarmingen, øker trykket i spalteren og oppløsningsmidlet oppvarmes ut over dets kokepunkt ved normaltrykk. Denne trykkøkning og denne oppvarming av tilstedeværende oppløsningsmiddel ut over dets koketemperatur ved normaltrykk bevirker en nedsettelse av adduktets spaltningsstemperatur.

Ved fortsatt oppvarming ut over tidspunktet for den foregatte spaltning eller til sjiktadskillelse, forhindres en readduktering av n-paraffinene til karbamidet.

Som oppløsningsmidler egner seg blant annet lavmolekylære alifatiske, forgrenede eller cykliske alkoholer, etere, ketoner, men også praktisk talt alle typer av lette hydrokarboner og klorhydrokarboner. Spesielle eksempler er i-heksanol, dietyleter, butanon, i-pentan, i-heksan, metylcyklopentan eller diklormetan, dikloretan. Også definerte aromater og naftener egner seg som oppløsningsmiddel.

Som kar anvender man hensiktsmessig oppvarmbare kar med røreinnetninger. Det er spesielt fordelaktig å oppdele karet i to avdelinger hvorav begge er oppvarmbare, men bare det første er utrustet med en røreinnetning. I den første avdeling oppvarmes under omrøring til foregått spaltning. Deretter overføres karinnholdet til den annen avdeling og henstår her minst til foregått sjiktadskillelse. Det samlede karindre, dvs. begge avdelinger holdes ved spaltningsstemperaturen minst inntil oppnådd sjiktadskillelse.

En hensiktsmessig utførelsesform av karet består i å utføre de to avdelinger for seg som separate kar som er forbundet med hverandre. Disse to kar er eventuelt i forhold til hverandre åpne eller lukket, behandles imidlertid med hensyn til temperaturinnstillingen som ett eneste kar. Dermed er det ment følgende to saksforhold.

For det første: Fra oppvarmingens begynnelse av det i første kar innbragte gods, til ut over tidspunktet for dets foregatte spaltning til minst tidspunktet for overføring i det annet kar, er det første kar lukket utad. Derved gjelder som "utad" ethvert rom som ikke hører til det indre av det første kar hvortil vesentlige mengder av eventuelle bestanddeler av

innholdet av første kar kan unnvike. Altså også det indre av det annet kar kan gjelde som "utad" hvis det ikke er tilstrekkelig fylt.

For det annet: Så lenge gods som befinner seg i det annet kar, ikke fullstendig har skilt seg i to sjikt, er det annet kar lukket utad og spaltningstemperaturen opprettholdes i det indre av det annet kar. Herved gjelder som "utad" det samme som i tilfelle for første kar og følgelig kan også første kar gjelde som "utad". Godsets overføring fra første til annet kar foregår ved ledninger som under overføringen holdes ved spaltningstemperaturen.

Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan det arbeides diskontinuerlig. Man bringer inn i karet, resp. inn i første avdeling av karet resp. inn i første kar av dobbeltkar-systemet som er å behandle som et enkeltkar, addukt, vann og oppløsningsmiddel. Derved kan vann og oppløsningsmiddel såvel være innesluttet i addukt-kornene eller være sammenblandet med disse eller også være innført adskilt. Vanligvis innføres vannet i form av vandig karbamidopløsning. Karet lukkes utad, dets innhold bringes under omrøring til spaltnings-temperatur. Etter avsluttet spaltning og avslutning av omrøringen lar man karinnholdet avsette seg inntil faseskilling er foregått. Ved arbeid i et dobbeltkar overføres den ved spaltningen dannede produktblanding inn i den med spaltningsdelen forbundne annen kardel hvor etter sjiktadskillelsen foregår: Inntil dette tidspunkt opprettholdes spaltnings-temperaturen i karinnholdet.

Etter foregått sjiktadskillelse inntreder det ikke mer noen readduktering. Sjiktene fjernes adskilt og prosessen begynner med innførelse av addukt, vann resp. vandig karbamidopløsning og oppløsningsmiddel i karet resp. i første avdeling av karet resp. i det første kar av dobbeltkaret som er å behandle som enkeltkar på nytt. Gunstige mengdeforhold mellom addukt : vann : oppløsningsmiddel og de derved bestemte spaltnings-temperaturer nevnes i utførelseseksemplene.

Fordelaktig arbeider man ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen imidlertid kontinuerlig, nemlig med det i to avdelinger oppdelte kar eller med dets modifikasjon, dobbeltkar-systemet. Man holder stadig annet kar fylt og dets innhold på spaltnings-temperatur. Innholdet av første kar omrøres stadig og holdes derved likeledes ved spaltnings-temperatur. Nå mater

man inn gjennom én eller flere periodisk åpnende og lukkende sluser tidsmessig doserte mengder av addukt, vann og oppløsningsmiddel i første kar. De innmatede mengder trenger tilsvarende mengder av innhold av første kar inn i annet kar. I annet kar befinner det seg oventil et sjikt av i oppløsningsmiddel oppløst n-paraffin og nederst et sjikt bestående av en vandig karbamidoppløsning. Oventil og nedentil fjernes de rene sjikt i tidsperioder eller kontinuerlig. Dette foregår på en slik måte at trykksvingninger i dobbeltkarsystemet p.g.a. tilmatning i første kar resp. fjerning fra annet kar praktisk talt er neglisjerbare.

Med hensyn til avtetning overfor det i addukteringstrinnet herskende trykk er det med sluser spesielt fordelaktig for matning i første kar slik de er vist på tegningsfigurene 1 og 2. Rotorene 1 og de indre flater 2 av huset 3 er av materialbestandighetsgrunner overtrukket med spesielt polyfluorhydrokarboner.

Følgende eksempler skal forklare fremgangsmåten nærmere uten å være ment som begrensning.

Eksempel 1.

Det ble oppvarmet
133 vektdeler adduktkorn
med
20 vektdeler diklormetan
i lukket kar.
(Adduktkornene var sammensatt av
64,5 vektdeler addukt
og
68,5 vektdeler vandig karbamidoppløsning,
som var innesluttet i adduktet.
Adduktet besto av
49,5 vektdeler karbamid
og
15,0 vektdeler n-C₂₀-paraffin.
Den vandige karbamidoppløsning besto av
40,5 vektdeler karbamid og
28,0 vektdeler vann.
Bruttosammensetningen av adduktkornene utgjorde
følgelig:

136367

6

90 vektdeler karbamid,
15 vektdeler n-C₂₀-paraffin,
28 vektdeler vann).

Da temperaturen i det lukkede kar hadde nådd 76°C, foregikk spaltningen av adduktet. Denne temperatur ble opprettholdt ca. 5 minutter. Deretter var såvel spaltningen av adduktet som også adskillelsen i to sjikt avsluttet. Det ble adskilt 33 vektdeler av et øvre sjikt og 118 vektdeler av et nedre sjikt.

Det øvre sjikt kunne destillativt oppdeles i 19 vektdeler diklormetan og 14 vektdeler paraffin. Det nedre sjikt ble på nytt anvendt til fremstilling av addukt. De derved dannede adduktkorn hadde samme sammensetning som de ovenfor anvendte. På denne måte ble den her omtalte prosess stadig gjentatt således at den vandige karbamidopløsningen fullførte et kretsløp. Karbamidtapet utgjorde under dette kretsløp 0,4% i 24 timer.

Eksempel 2.

Som eksempel 1, imidlertid arbeides det i åpent kar, hvorav diklormetan dampet ut under oppvarmingen. Spaltningen startet først ved 92°C og var først avsluttet fullstendig ved 96°C. Karbamidtapet utgjorde under kretsløpet 6,5% i 24 timer.

Eksempel 3.

Som eksempel 2, imidlertid under tilsetning av ytterligere 18 vektdeler vann. Her begynte spaltningen også ved 76°C og kunne avsluttes ved denne temperatur. Det tilsatte vann måtte imidlertid avdampes fra den nå fortynnede dannede karbamidopløsning før gjenanvendelse.

P a t e n t k r a v :

1. Fremgangsmåte for spaltning av vannholdige addukter av karbamid og n-paraffiner ved oppvarming av disse i et kar i nærvær av minst ett med vann ikke blandbart, men n-paraffinoppløsende oppløsningsmiddel som ikke danner addukter med karbamid til en spaltning av adduktene er oppnådd, k a r a k t e r i s e r t v e d a t
 - a) adduktene blandes med oppløsningsmiddel,
 - b) blandingen oppvarmes i et gasstett kar til adduktet er fullstendig spaltet,
 - c) oppvarmingen fortsettes i det minste til innholdet i karet er separert i to sjikt.
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t den gjennomføres kontinuerlig i et kar bestående av to med hverandre forbundede avdelinger.

136367

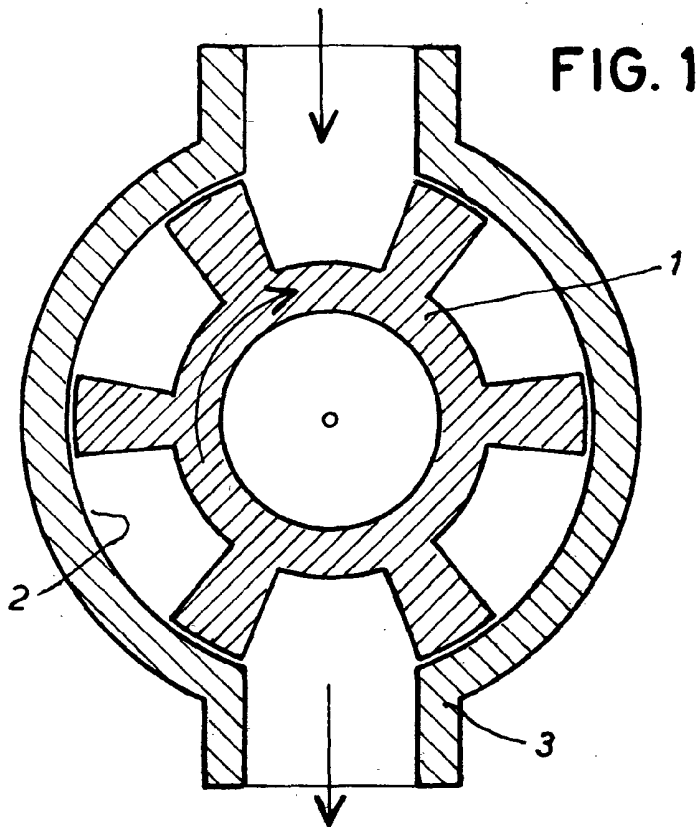


FIG. 2

