

**NORGE**



**STYRET  
FOR DET INDUSTRIELLE  
RETTSVERN**

**Utlegningskrift nr. 118757**

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

Patentsøknad nr. 168.289 Inngitt 24.V 1967

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.VII 1968

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 9.II 1970

Prioritet begjært fra: 8.IX-66 Storbritannia,  
nr. 40.186/66

---

The British Petroleum Company Limited,  
Britannic House, Finsbury Circus, London, E.C.2., England.

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

Fullmektig: Mag. scient. Per Aubert.

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

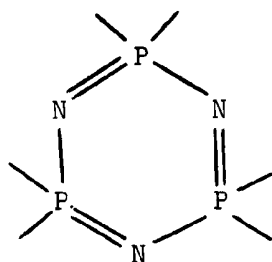
Foreliggende oppfinnelse angår anvendelse av forbindelser av PNT-typen for separering av cykliske og/eller ikke-cykliske alifatiske hydrokarboner.

Allcook og Siegel (J.A.C.S., 1964, vol. 86, 5140) beskriver at forbindelsen tris-(o-fenylendioksy)fosfonitriltrimer, (alternativt kjent som tris-(o-fenylendioksy)cyklotrifosfazen, og heretter av hensiktsmessighetsgrunner benevnt TPNT), danner molekulære inklusjonsforbindelser med visse organiske væsker. Videre nevner forfatterne at man kan få en selektiv absorpsjon av en komponent i væskeblandingen som heptancykloheksan, heksanbenzen, heksancykloheksan og karbontetramkloridbenzen. Det kan bemerkes at hver av de ovennevnte væskeblandinger består av en cyklisk og en ikke-cyklisk komponent med forskjell-

lige molekyl-strukturer.

Man har nå funnet at det skjer en selektiv absorpsjon på fosfonitrilmaterialer slik disse er beskrevet nedenfor, fra en væske eller en dampfase av en eller flere hydrokarbonkomponenter i en blanding, og at de komponenter som fortrinnsvis absorberes har visse strukturelle forskjeller fra andre komponenter.

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



slik som tris-(o-fenylendioksyd)-cyklotrifosfazen, o-fenylendiaminocyklotrifosfazen og 2,3-naftylldioksy-cyklotrifosfazen, for separering av cycliske og/eller ikke-cykliske alifatiske hydrokarboner, med samme grad av umettethet, med forskjellig forgreningsgrad og med samme eller forskjellig karbontall, 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 absorberte hydrokarboner kan gjenvinnes ved desorpsjon fra inklusjonskomplekset i en separat operasjon, hvorefter absorpsjonsmidlene kan brukes om igjen.

Man sier at et molekyl er forgrenet når ett eller flere karbonatomer, som ikke er endekarbonatomer, har mindre enn to tilknyttede hydrogenatomer. Graden av forgrening i molekylet avgjøres av hvor mange karbonatomer som har ovennevnte egenskap. I denne oppfinnelse omtales geometrisk isomere som forbindelser med forskjellig forgreningsgrad.

Selektiviteten av de forskjellige komponentene er følgende:

#### Geometrisk isomere.

Den minst forgrenede isomer vil vanligvis bli selektivt absorbert. Trans-isomeren har en tendens til å bli absorbert fremfor cis-isomeren.

Hydrokarboner med forskjellig antall karbonatomer.

Det hydrokarbon som har størst antall karbonatomer per molekyl vil vanligvis bli lettest absorbert. I det tilfelle at man har komponenter med en alicyklisk gruppe i molekylet og en uforgrenet sidekjede, vil den komponent som har lengst sidekjede fortrinnsvis bli absorbert.

Hydrokarboner med forskjellig grad av forgrening (andre enn geometrisk isomere)

Vanligvis vil den minst forgrenede hydrokarbonkomponent bli lettest absorbert.

Det skal bemerkes at ethvert hydrokarbon som inneholder en aromatisk gruppe, f.eks. et alkyl-substituert aromatisk hydrokarbon, er utelukket fra oppfinnelsens ramme.

Blandingen kan f.eks. inneholde mono-olefiner, di-olefiner, poly-olefiner, n-parafiner, iso-parafiner eller  $C_1$ - $C_5$  alkyl-substituerte alicykliske hydrokarboner, under forutsetning av at de faller innenfor ovennevnte definisjon. Komponentene inneholder fortrinnsvis opptil 9 karbonatomer per molekyl.

Det er foretrukket at såvel absorpsjon som desorpsjon foregår i dampfasen.

Man antar at i nærvær av hydrokarbonmolekyler med hvilke PNT-typestrukturen kan danne komplekser (gjestemolekyler) så danner fosfonitrilmaterialet (vertsmaterialet) en struktur med regelmessig hulrom i hvilke gjestemolekylene passer inn.

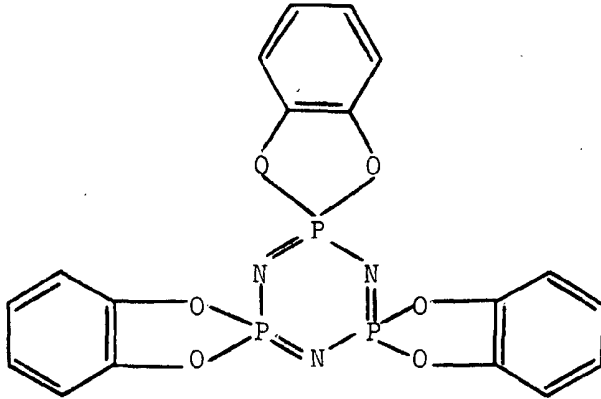
I forbindelse med TPNT antar man at det dannes regulære kanaler med et heksagonalt tverrsnitt i nærvær av gjestmolekylene. De krefter som holder gjestmolekylene på plass inne i kanalene er relativt svake, og gjestmolekylene kan således lett fjernes fra komplekset. Når nevnte molekyler fjernes, antar man at krystallgitteret i TPNT faller sammen eller avbrytes, for igjen å dannes ved nærvær av ytterligere gjestmolekyler.

Molekylformen er en viktig faktor med hensyn til graden av absorpsjon, dvs. hvor lett et eventuelt gjestmolekyl passer inn i PNT-typestrukturen. En viktig faktor ved molekylformen er tverrsnittet, og selv om denne er viktig, så er den ikke det eneste kriterium som kan brukes for å bestemme graden av absorpsjon, man har f.eks. funnet at PNTP absorberer p-xylene fremfor etylbenzen, skjönt disse molekyler har meget like tverrsnitt.

En forbindelse med PNT-typestruktur som benyttes og foretrekkes er TPNT. Denne forbindelse har formelen:

118757

4



Andre PNT-type forbindelser som kan danne inklusjonskomplekser av ovennevnte type, er o-fenylendiaminocyklotrifosfazen og 2,3-naftyl-dioksyklotrifosfazen.

TPNT kan fremstilles ved å omsette fosfonitrikloridtrimer ( $\text{PNCl}_2$ )<sub>3</sub> med katekol. Fosfonitrikloridtrimer kan fremstilles sammen med andre fosfonitriklorid-derivater ved å omsette ammoniumklorid med fosforpentaklorid. TPNT er et hvitt, krystallinsk fast stoff som smelter ved 244°-245°C.

PNT-type materiale kan brukes i sin frie tilstand eller det kan pelleteres eller avsettes på et inert bærestoff. Egnede bærestoffer er f.eks. oppmalt ildfast sten, diatomejord, silisiumdioksydgel, aluminiumoksyd eller porøst glass. Det er foretrukket å bruke en silikatforbindelse som bærestoff. Et spesielt godt egnet og følgelig foretrukket båret absorpsjonsmiddel innbefatter et PNT-type materiale inkorporert med en eller flere herdede termoharpikser, som er resistente overfor hydrokarboner ved de betingelser ved hvilke absorpsjonsmidlet brukes.

PNT-type materialet kan også avsettes som en tynn film på et laminært eller fibrøst bærestoff. Man har funnet at PNT-type materialet kan utfelles fra en oppløsning i et organisk oppløsningsmiddel ved omrøring og tilbakeløpskoking sammen med bærematerialet under nitrogen, hvoretter det hele avkjøles, filtreres og tørkes under vakuum. Man har utfelt TPNT fra xylen-oppløsning på 80-100 BSS mesh silanisert diatomejord på denne måte. Man har oppnådd TPNT-avsetninger varierende fra 5 til 30 vektprosent på 8-12 BSS mesh malt murstein ved å mette denne med en 6% vekt/volum-oppløsning i xylen, avdampe oppløsningsmidlet og gjenta det hele inntil man oppnår den forønskede avsetning.

Bærematerialet kan også velges slik at det blant annet gir et lavt trykkfall i den reaktor som inneholder PNT-type materialet samtidig som man har stor belastning av PNT-type materialet per volumenheter i reaktoren, men man bør være forsiktig slik at likevektsforholdet mellom PNT-type materialet og hydrokarbonmaterialet ikke er for lavt.

Sorbatet kan fjernes fra PNT-type materialet ved å erstatte det med et annet sorbat eller ved eluering med en inert gass eller en væske eller ved å redusere det omgivende trykk, dvs. reduksjon av damptrykket for det absorberte materialet (den såkalte "trykksvingningsteknikk"). Desorbsjon kan også oppnås ved å øke temperaturen. Hvilken fremgangsmåte man i hvert enkelt tilfelle vil velge, vil være avhengig av faktorer som omkostningene på en inert gass eller tilstedeværelsen av anordninger for å redusere trykket, men i den foretrukne dampfaseprosess foretrekker man å anvende en teknikk med desorbsjon ved hjelp av trykkreduksjon, og en spesielt godt egnet måte for å oppnå en slik trykkreduksjon er å konsentrere det absorberte materialet. En fremgangsmåte for frembringelse av det nødvendige vakuum for desorbsjon ved direkte kondensasjon av den utstrømmende gass fra et absorpsjonssjikt i en cyklisk prosess er beskrevet i britisk patent nr. 1 110 494.

Fremgangsmåter som benytter en av de forannevnte desorbsjonsmetoder bør fortrinnsvis utføres på cyklisk basis, dvs. en cyklus med kompleksdannelse og innvinning av det absorberte materiale fulgt av en ny cyklus med kompleksdannelser etc. Man har oppnådd tilfredsstillende resultater ved å bruke et fast sjikt med absorpsjonsmiddel, skjönt dette ikke er kritisk. PNT materialet kan danne kompleksforbindelser med opptil 10 vektprosent hydrokarbonmaterialer, og man har funnet det mest økonomisk å anvende en helt eller nesten mettet kapasitet idet man bare fjerner en del av de absorberte molekyler i hver cyklus. Det tilførte utgangsmateriale kan være fortennet eller ufortynnet. I det tilfelle at man anvender en dampfaseprosess, så kan man anvende en inert bæregass som f.eks. nitrogen.

Etter ønske kan man innføre et rensningstrinn mellom absorpsjonen og desorpsjonen. I dette rensningstrinn vil man vanligvis anvende en inert gass eller en inert væske, eller rensningen vil skje ved en trykkreduksjon slik at man får fjernet overflateabsorberte og ikke-absorberte molekyler. Man kan f.eks. utelate ovennevnte rensningstrinn når reaktorvolumet er tilstrekkelig stort og den mengde

materiale som fjernes ved rensningen er så lite at det kan neglisjeres i det endelige produktet. Hvis man anvender en fremgangsmåte med trykkreduksjon, så er det vesentlig at trykket synker fra absorpsjonen gjennom rensningen til desorpsjonen, men det er ikke nødvendig at disse trykk er nøyaktige og ensartede. Rensning og desorpsjon kan hensiktsmessig utføres som en kontinuerlig prosess ved en progressiv trykkreduksjon.

Hvis det er ønskelig kan man anvende enhver egnet kombinasjonsteknikk med hensyn til absorpsjon, rensning og desorpsjon. Et eksempel på en slik kombinert fremgangsmåte vil være en dampfaseabsorpsjon fulgt av en rensning med en inert gass hvoretter desorpsjonen utføres ved trykkreduksjon. Hvis man anvender et fortynnet utgangsmateriale, kan rensningen hensiktsmessig utføres ved å redusere konsentrasjonen av utgangsmaterialet. Hvis man i en dampfaseprosess anvender et utgangsmateriale fortynnet med en inert gass, så vil trykket på ethvert trinn i prosessen overstige damptrykket på hydrokarbonkomponentene i utgangsmaterialet ved enhver prosessstemperatur. Hvis man anvender et uforynnet utgangsmateriale og trykket stiger over damptrykket for hydrokarbonkomponentene, så vil det skje en væskedannelse, og dette er meget uønsket.

I tillegg til det som er nevnt ovenfor kan det være ønskelig å anvende en rekke absorpsjonssjikt i rekkefølge og føre gassene fra et sjikt til et annet sjikt.

Tabellene 1, 2 og 3 viser de reaksjonsbetingelser man kan anvende i en flytende fase-inert væske-desorpsjonsprosess, henholdsvis en dampfase-inert gass desorpsjonsprosess og en dampfase-trykkreduksjonsdesorpsjonsprosess. Det fremgår at de oppgitte betingelser tar hensyn til hvorvidt man bruker et uforynnet eller et fortynnet utgangsmateriale og hvorvidt man anvender eller ikke anvender et rensningstrinn.

Nedenforstående oversikt gjelder alle tre typer prosesser.

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

Tabell 1

Utgangstrykk		fra 0.7 til 350 kg/cm <sup>2</sup>
Cyklus:	absorbsjon	fra 0.1 til 10 vol/vol/time, væske + inert væske (opptil 50 vol/vol/time)
	event. rensning	inert væske (opptil 50 vol/vol/time)
	desorbsjon	inert væske (opptil 50 vol/vol/time)
Anvendt tid:	absorbsjon	fra 10 sekunder til 60 minutter
	rensnings	fra 10 sekunder til 60 minutter
	desorbsjon	fra 10 sekunder til 5 timer

Tabell 2

Trykk		fra 0.7 til 70 kg/cm <sup>2</sup>
Cyklus:	absorbsjon	fra 0.1 til 10 vol/vol/time, væske + inert gass (opptil 1000 vol/vol/time)
	event. rensing	inert gass (opptil 1000 vol/vol/time)
	desorbsjon	inert gass (opptil 1000 vol/vol/time)
Anvendt tid:	absorbsjon	fra 10 sekunder til 60 minutter
	rensnings	fra 10 sekunder til 60 minutter
	desorbsjon	fra 10 sekunder til 5 timer

Tabell 3

Cyklus:	absorbsjon	fra 0.1 til 10 vol/vol/time, væske + inert gass (opptil 1000 vol/vol/time)
Trykk:	absorbsjon	fra 0.7 til 70 kg/cm <sup>2</sup>
	event. rensing	fra 0.07 til 7 kg/cm <sup>2</sup>
	desorbsjon	fra 0.007 til 0.7 kg/cm <sup>2</sup>
Anvendt tid:	absorbsjon	fra 10 sekunder til 60 minutter
	rensnings	fra 10 sekunder til 60 minutter
	desorbsjon	fra 10 sekunder til 5 timer

I tabellene 2 og 3 er romhastigheten for utgangsmaterialet på grunnlag av væskefasen, skjönt utgangsmaterialet er i dampfasen. De verdier som velges fra ovennevnte betingelsesområde vil blant annet

være avhengig av den type utgangsmateriale man anvender, produktets eller produktenes renhet, type PNT materiale som anvendes, f.eks. dets dekomponeringstemperatur, hvorvidt det er båret eller ikke samt bærematerialets natur.

De følgende tabeller angir foretrukne betingelsesområder for en dampfaseprosess hvor man anvender TPNT for separasjon av heksener med forskjellig grad av forgrening. Tabell 4 viser betingelsene med hensyn til en inert gassdesorbsjonsprosess, og tabell 5 angir betingelsene i en desorbsjonsprosess hvor man anvender trykkreduksjon. De oppgitte tall med hensyn til forholdet mellom sjiktlengde og diameter, partikkelstørrelse, temperatur og anvendt tid som er vist i tabell 4, kan også anvendes i forbindelse med de prosessbetingelser som er vist i tabell 5.

Tabell 4

Forhold mellom sjiktlengde og diameter:	fra 20:1 til 4:1
Partikkelstørrelse	fra 4 til 100 BSS
Temperatur	fra 60° til 220°C
Trykk	fra 0.7 til 35 kg/cm <sup>2</sup>
Cyklus: absorpsjon	fra 0.2 til 5 vol/vol/time, væske + inert gass (opptil 500 vol/vol/time)
event. rensing	inert gass (opptil 500 vol/vol/time)
desorpsjon	inert gass (opptil 500 vol/vol/time)
Anvendt tid: absorpsjon	fra 30 sekunder til 15 minutter
rensing	fra 10 sekunder til 15 minutter
desorpsjon	fra 10 sekunder til 150 minutter

Tabell 5

Trykk: absorpsjon	fra 0.7 til 35 kg/cm <sup>2</sup>
event. rensing	fra 0.07 til 1.5 kg/cm <sup>2</sup>
desorpsjon	fra 0.007 til 0.35 kg/cm <sup>2</sup>
Cyklus: absorpsjon	fra 0.2 til 5 vol/vol/time, væske + inert gass (opptil 500 vol/vol/time)

Hvis man anvender et ufortynnet utgangsmateriale, så er den øvre grense for trykket både i tabell 4 og 5 ca. 11 kg/cm<sup>2</sup>, etter som dette er damptrykket for utgangsmaterialet ved dekomponeringstemperaturen for TPNT. De angitte øvre trykkgrenser kan brukes når man anvender et fortynnet utgangsmateriale.

Hvis man anvender en cyklisk prosess med en rekke faste sjikt, så bør de anvendte sider for absorpsjon, rensing og desorpsjon stå i et enkelt forhold til hverandre for å lette styringen av prosessen.

Oppfinnelsen illustreres av de følgende eksempler.

#### Eksempel 1

Som utgangsmateriale anvendte man et olefinisk materiale oppnådd som et 56<sup>o</sup>-58<sup>o</sup>C destillat av produktet fra en propylen dimerisering hvor man anvendte en alkali-metallkatalysator. Utgangsmaterialet hadde følgende sammensetning idet tallene er vektprosent:

4-metylpenten-1	33.1
cis-4-metylpenten-2	4.2
trans-4-metylpenten-2-	27.6
2-metylpenten-1	0.2
heksen-1	25.6
heksen-3 (cis + trans)	0.1
trans-heksen-2/2-metylpenten-2	5.4
n-heksan/3-metylpenten-2	spor
cis-heksen-2	2.8
3-metylpenten-2	0.1
2,3-dimetylbuten-2	0.6
ukjente bestanddeler	0.3

Denne blanding lot seg ikke skille ved gassvæskeskromatografi.

Utgangsmaterialet ble ført over 90 gram - 17.4 vektprosent TPNT på 8-12 BSS mesh malt murstein i en 200 ml reaktor i dampfase. Vekten av TPNT var 15.7 gram. De anvendte reaktorbetingelser var følgende idet man anvendte en teknikk med gassforskyvning.

Temperatur	96 <sup>o</sup> C
Cyklus: absorpsjon	0.5 vol/vol/time, væske + 7 vol/vol/time, nitrogen
rensing	190 vol/vol/time nitrogen
desorpsjon	190 vol/vol/time nitrogen
Anvendt tid: absorpsjon	1 minutt
rensing	1 minutt
desorpsjon	2 minutter
Utbytte av desorbat (utnyttet trimerkapasitet per time)	ca. 6%

Desorbatsammensetning

4-metylpenten-1	14.0 vektprosent
cis-4-metylpenten-2	0.5 vektprosent
trans-4-metylpenten-2	10.5 vektprosent
heksen-1	60.0 vektprosent
heksen-2/2-metylpenten-2	11.0 vektprosent
cis-heksen-2	4.0 vektprosent

På et identisk utgangsmateriale utførte man selektivitetsprøve på følgende måte:

50 mgms sublimert TPNT ble kontaktet med 0.5 ml flytende utgangsmateriale. Etter 2 timer ble de faste forbindelser frafiltrert og tørket i atmosfæren over natten. En prøve av det faste stoff ble plasert i en liten varmespiral som var plasert i en gasstrøm på inntakssiden av en gass-væskekromatograferingskolonne. Ved å gi kolonnen en svak strömtilførsel ble komplekset dekomponert og de frigjorte forbindelser ble ført inn i kolonnen og analysert.

Man oppnådde de følgende resultater idet analysen ble utført ved gass-væskekromatografi

4-metylpenten-1	7 vektprosent
cis-4-metylpenten-2	1 "
trans-4-metylpenten-2	6 "
heksen-1	61 "
trans-heksen-2/2-metylpenten-2	20 "
cis-heksen-2	5 "

Det fremgår at både i reaktorprøven og selektivitetsprøven så ble det rettkjedede hydrokarbon, dvs. heksen-1, fortrinnsvis absorbert. En sammenligning av resultatene fra reaktorprøven og selektivitetsprøven viser at man i det førstnevnte tilfelle fikk en lavere konsentrasjon av 4-metylpenten-1 og trans-heksen-2/2-metylpenten-2 enn i sistnevnte tilfelle. Årsaken til dette er at komponentene ble desorbert i reaktorprøven, mens man i selektivitetsprøven fikk det komponente hele komplekset.

Eksempel 2

En syntetisk blanding av like volumer iso-oktan og n-heptan ble i en 210 ml reaktor ført over absorpsjonsmateriale av den type som er beskrevet i eksempel 1. De anvendte reaktorbetingelser var følgende idet man anvendte en teknikk med gassforskyvning.

Temperatur	125°C
Cyklus: absorpsjon	0.5 vol/vol/time, væske + 7 vol/vol/time, nitrogen
rensing	190 vol/vol/time, nitrogen
desorpsjon	190 vol/vol/time, nitrogen
Anvendt tid: absorpsjon	1 minutt
rensing	1 1/4 minutt
desorpsjon	3 minutter
Utbytte av desorbat (utnyttet trimer- kapasitet per time)	5.1 %

#### Sammensetning av desorbat

n-heptan	93 vektprosent
iso-oktan	7 "

Det ble utført en selektivitetsprøve på en lignende blanding ved å bruke de samme betingelser som er angitt for selektivitetsprøven i eksempel 1. Desorbatet inneholdt 95 vektprosent n-heptan og 5 vektprosent iso-oktan.

#### Eksempel 3

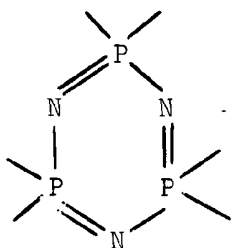
Følgende selektivitetsprøver ble utført ved de samme betingelser som angitt i eksempel 1. Alle blandinger besto av like store volumer av komponentene, og sammensetningen av desorbatet er oppgitt i vektprosent.

1.	n-tentan	1
	n-heksan	9
	n-heptan	90
2.	cis-heksen-2	2.3
	cis-hepten-2	97.7
3.	3-metyl-1,2-butadien	8
	2,3-pentadien	92
4.	metylcykloheksan	14
	etylcykloheksan	86
5.	cis-heksen-2	22
	trans-heksen-2	78
6.	2,2-dimetylpentan	3.0
	2,4-dimetylpentan	2.0
	2,2,3-trimetylbutan	1.0

	3,3-dimetylpentan	1.0
	2-metylheksan	10.0
	2,3-dimetylpentan	1.0
	3-metylheksan	3.0
	3-etylpentan	-
	n-heptan	77.0
7.	3-metylpenten-1	12.9
	trans-3-metylpenten-2	82.1
8.	2-metylpenten-1	29.2
	cis-heksen-2	70.8

P a t e n t k r a v

Anvendelse av forbindelser av PNT-typen med basisstrukturen:



slik som tris-(o-fenylendioksy)-cyklotrifosfazen, o-fenylendiamino-cyklotrifosfazen og 2,3-naftylendioksy-cyklotrifosfazen, for separering av cycliske og/eller ikke-cykliske alifatiske hydrokarboner, med samme grad av umettethet, med forskjellig forgreningsgrad og med samme eller forskjellig karbontall, 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:

Journ. Amer. Chem. Soc., 1964, Vol. 68, p. 5140-44