

# KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 23 (3)

IZDAN 1 JUNA 1940

## PATENTNI SPIS BR. 15680

Les Usines de Melle, Saint Léger - lès - Melle (Deux - Sèvres) (Francuska).

Postupak za odvajanje iz smjese olefina i parafina, posebno propana i propilena.

Prijava od 11. januara 1939.

Važi od 1. jula 1939.

Pravo prvenstva od 25. marta 1938 (Francuska).

Poznato je da je praktički nemoguće rastaviti običnom destilacijom etilenska goriva od odgovarajućih parafina, pošto se njihove tačke vrelišta skoro poklapaju.

Tako se propan, koji ključa kod  $-44^{\circ}$ , i propilen, čija je tačka ključanja  $-47^{\circ}$ , ne mogu rastaviti običnim sredstvima.

Međutim je firma prijaviteljica pronašla da se ipak može provesti separacija takvih smjesa pomoću jednostavnog i efikasnog postupka; taj postupak, koji je predmet ovog pronalaska, sastoji se u provadanju destilacije u prisustvu sumporaste kiseline, koja se održava tekuća uspostavljanjem povoljne temperature.

Ako se dakle u smjesu propana i propilena u tekućem stanju doda izvjesna količina likvefacirane sumporaste kiseline, može se ustanoviti da su pare, koje se razvijaju ključanjem, bogate sumpornim dioksidom i propanom ali skoro sasvim bez propilena. Nastavljajući destilacijom istjera se sav propan, koji je bio sadržan u početnoj smjesi, dok se tekući preostatak sastoji isključivo iz sumporaste kiseline i čistog propilena.

Potpuno isti rezultat bi se dobio, ako bi radili pod pritiskom namjesto obrade likvefaciranih plinova kod atmosferskog pritiska.

Ovaj rezultat se objašnjava činjenicom da propan i sumporni dioksid daju kod svakog pritiska azeotropnu smjesu, koja na pr. kod tlaka od 7 at sadrži ca. 22% sumporaste kiseline, te nastoji da se pona-

ša kao produkt s vrha, dok propilen ne stvara azeotrope.

Propilen se naprotiv može miješati u svim proporcijama, također i kod niske temperature, u tekućoj saumporastoj kiselini, koja ga energično zadržava, dok se smjese propana i sumporaste kiseline razdvajaju u dva sloja. Kombinacija ovih dvaju efekata omogućava realizaciju odvajanja propana i propilena prema predloženom pronalasku.

Industrijski bi bila velika prednost da se upotrebi kontinuirani postupak, iako je ostvariva i diskontinuirana metoda. U tu se svrhu smjesa ugljikovodika za odvajanje šalje u srednji dio jedne kolone s tavama, koja najbolje neka radi pod pritiskom. Na visini uvadanja, ili još bolje malo iznad, dovodi se tekuća sumporasta kiselina, dok se na dnu kolone izvodi lagano zagrijavanje.

Propilen se zadržava polijevanjem sumporaste kiseline, dok se naprotiv propan izdvaja u gornji sloj, pomiješan sa sumporastom kiselinom u obliku jedne azeotropne smjese, bogate ovim gorivom (približno 78% kod 7 at).

Nakon kondenzacije šalje se ova smjesa u jednu drugu kolonu, koja radi pod pritiskom, pa se tu u gornjem dijelu škropi vodom. Uslijed lakog zagrijavanja na dnu kolone istjera se propan destilacijom, pošto je malo topiv u vodi, dok se sumporasta kiselina dobiva na dnu u obliku vodenaste rastopine, pošto se ona miješa s

vodom u svakom omjeru, a osim toga je manje hlapljiva od propana. Sumporni dioksid dobiva se ponovno jednostavnom destilacijom iz vodenog rastvora, pa se može poslati natrag u postupak.

Ovaj se postupak može pojednostavniti dekantacijom azeotropске smjese propan-SO<sub>2</sub>, te kontinuiranim vraćanjem anhidrida sumporaste kiseline u glavnu kolonu, što se tiče gornjeg sloja, kojega čini propan sa malo rastvorenog SO<sub>2</sub> on se oslobada ovog posljednjeg jednostavnim vrenjem, iza kojega preostaje čisti propan.

Kakav god bio način obrade binarne smjese propan — SO<sub>2</sub>, dobije se na dnu prve kolone tekuća smjesa sumporaste kiseline i propilena, koja se razdvoji u sastavne dijelove jednostavnom rektifikacijom, pri čem se hvata propilen kao jače hlapljiv produkt.

Slijedeći primjeri, koji ne ograničuju pronalazak, u vezi sa shematskim slikama na priloženim nacrtima treba da razjasne mehanizam pronalaska, pri čem neke karakteristike, koje proizlaze iz teksta i iz slika, tvore također dijelove samog pronalaska.

### Primjer 1

Smjesa propana i propilena, koja na pr. potječe od rektifikacije cracking plinova i stoji u posudi 1 (sl. 1), šalje se u tekućem stanju kroz cijev 2 u srednji dio destilacione kolone 3, koja je zagrijavana na dnu, a tave su joj snabdjevene tekućom sumporastom kiselinom. Čitava aparatura radi pod pritiskom od ca 7 at.

Pare, koje se uzdižu u koloni, obogaćuju se progresivno propanom. Kad stignu do vrha, one imaju sastav azeotropске smjese propan — SO<sub>2</sub> sa 78% propana i ne sadržavaju nego samo tragove propilena.

Naprotiv tome tekućina, koja teče s tave na tavu gubi progresivno propan uslijed kombinovanog djelovanja zagrijavanja i rosenja tekuće sumporaste kiseline u donjoj polovici kolone, tako da na dnu kolone odlazi kroz 4 tekuća smjesa propilena i sumporaste kiseline.

U 5 se kondenziraju pare, koje dospjevaju u vrh kolone. Jedan dio na taj način nastale tekućine vraća se direktno kroz cijev 6 na vrh kolone da bi osigurao pritjecanje, koje je potrebno za snabdjevanje tava. Drugi dio, koji je srazmjernan količini propana što se odvodi iz procesa, rashladi se na ca — 8° u kondenzatoru 7 sa salamurom, a zatim se šalje na dekantator 8, gdje se smjesa razdijeli u dva sloja: donji sloj iz skoro čiste sumporaste kiseline, koja se kroz cijev 9 vraća u srednji dio glavne kolone, te gornji sloj iz propana

sa malo rastvorene sumporaste kiseline, koji se kroz cijev 10 šalje u srednji dio kolone 11, koja je na dnu zagrijavana, pa se na njezinom vrhu hvata sumporasta kiselina u obliku binarne smjese, koja se kroz cijev 12 vraća u hladionik sa salamurom 7, dok na dnu otječe čisti propan, koji se hvata u 13.

Tekuća smjesa propilena i sumporaste kiseline, koja otječe na dnu glavne kolone 3, šalje se u drugu pomoćnu kolonu 14. Pošto propilen i sumporasta kiselina ne tvore međusobno azeotropsku smjesu, to se njihovo odvajanje izvodi lako prema redu hlapljivosti; u glavi se dobije propilen, koji se u čistom stanju odvodi iz aparature kroz cijev 15, dok se na dnu skuplja sumporasta kiselina, koja se pomoću sisaljke 16 i kroz cijevi 17 i 9 vraća natrag u tok fabrikacije.

### Primjer 2

Destilacija smjese izvodi se u prisustvu SO<sub>2</sub> kao u primjeru 1, ali namjesto da se binarna smjesa hladi i podvrgava dekantaciji, šalje se direktno nakon izlaska iz kondenzatora 5 (sl. 2) u srednji dio jedne pomoćne kolonete 18, na čijem se vrhu škropi čista voda, što dolazi kroz cijev 19 iz posude 20. Prelazeći s tave na tavu rastvara voda sumporastu kiselinu i brzo je odvodi u donji dio kolonete.

Nasuprot tome propan, koji je netopiv u vodi i čija je tačka vrelišta znatno niža od vrelišta vode, isparuje se jedini u koloneti. On dakle prispjeva u čistom stanju u njezinu glavu, odakle se odvodi kroz 21 nakon kondenzacije u 22.

Što se tiče vodenaste otopine sumporaste kiseline, koja otječe na dnu kolonete 18 kroz vod 23, ona se rastavlja na sastavne dijelove jednostavnom destilacijom u jednoj drugoj koloneti 24, pa se na taj način ponovno dobivena sumporasta kiselina natrag vraća u glavnu kolonu kroz cijevi 25 i 17.

Preradba smjese sumporaste kiseline i propilena, koja se dobiva na dnu kolone 3, vrši se dalje isto kao u primjeru 1.

Postupak se da primjeniti za razdvajanje i drugih smjesa olefina i parafina, različitih od smjese propana i propilena, a naročito na smjese etana i etilena, te butana i butilena.

### Patentni zahtjevi:

1. Postupak za odvajanje iz smjese olefina i parafina, posebno propana i propilena, naznačen time, što se smjesa destilira u prisustvu tekuće sumporaste kiseline, koja energično zadržava propilen, dok

se propan destilira u obliku azeotropске smjese sa sumporastom kiselinom.

2. Način izvedbe postupka po zahtjevu 1, naznačen time, što se destilacija izvodi pod pritiskom.

3. Način izvedbe postupka za zahtjevu 1 ili 2, naznačen time, što se azeotropска smjеса propana i sumporaste kiseline hladi, a zatim razdvaja dekantacijom u sloj sumporaste kiseline, koja se vraća natrag u postupak, i u sloj propana sa malo rastvorene sumporaste kiseline, koja se odstrani destilacijom, dok se čisti propan dobije kao ostatak.

4. Način izvedbe postupka po jednom ili više gornjih zahtjeva, naznačen time, što se azeotropска smjеса propana i anhidrida

sumporaste kiseline podvrgava destilaciji i rošenju vodom, koje propušta u glavu kolone čisti propan, dok spiranjem povlači sumporni dioksid, koji se ponovno dobiva destilacijom vodenastog rastvora i šalje natrag u optok.

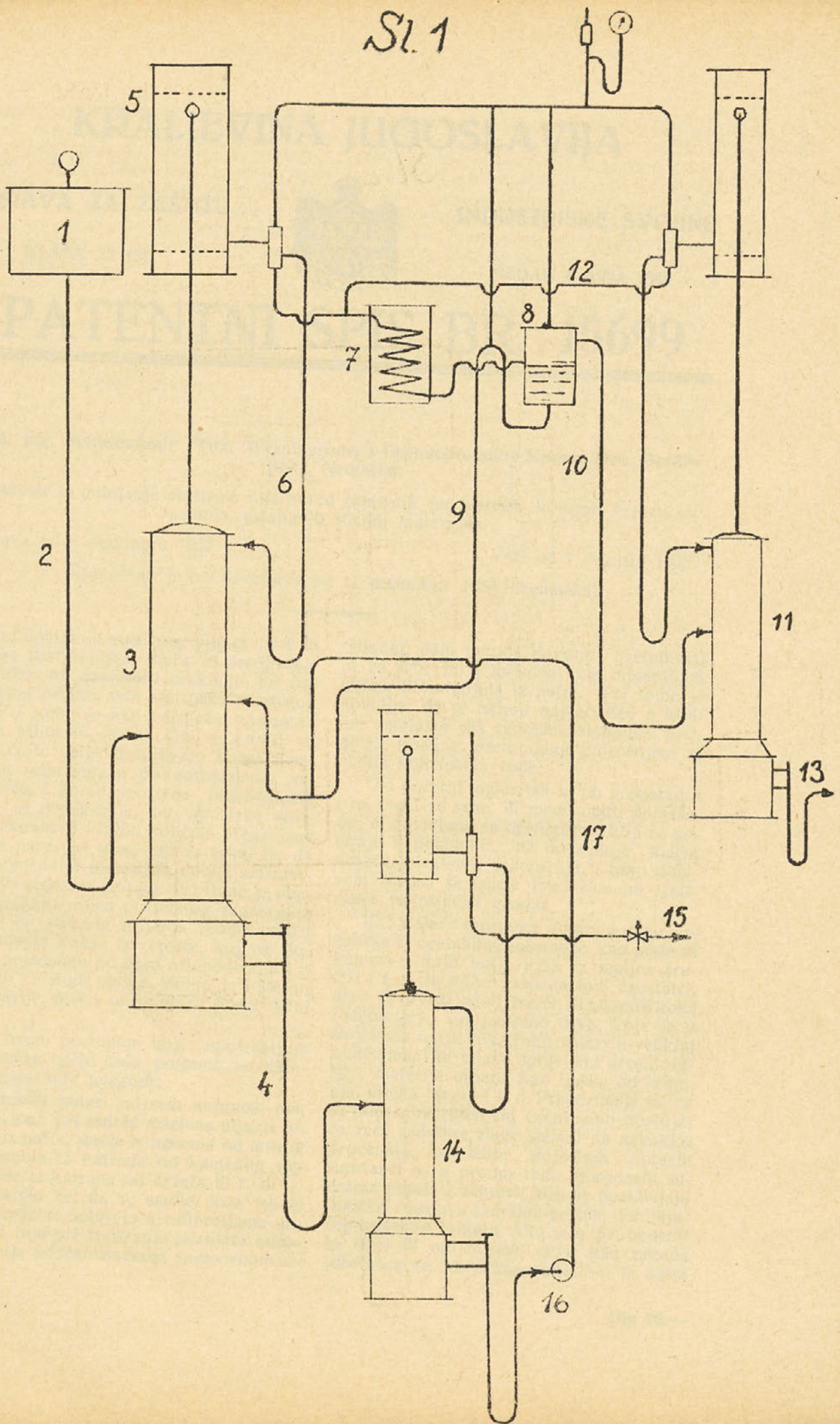
5. Postupak po zahtjevima 1—4, naznačen time, što se sumporasta kiselina ponovno dovada u kolonu za separaciju nešto malo iznad zone dovadanja smjese, koja se preraduje.

6. Postupak po zahtjevima 1—5, naznačen time, što se primjenjuje na jednostavnom destilacijom teško razdvojive smjese olefina i parafina, kao što su smjese etana-etilena i butana-butilena.

---



S1.1





Sl. 2

