

KRALJEVINA SRBA, HRVATA I SLOVENACA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 23 (3)

IZDAN 15. januara 1923

PATENTNI SPIS BR. 663.

Seth Bliss Hunt, Mt. Kisco, Westchester, State New York, U. S. A.

Postupak za proizvodnju reaktivnog tečnog alkohola, etera i tome slično iz hidrokarbonog olefina.

Prijava od 30. aprila 1921.

Važi od 1. aprila 1922.

Ovaj se pronalazak odnosi na proizvodnju reaktivnih kiselina u tečnosti i važnih proizvoda dobijenih iz njih, kao monohidratnih alkohola, etera i drugih, iz petroleumskih i sličnih proizvoda poglavito uljaste vrste, koji sadrže nezasićene ili pomešane sa zasićenim hidrokarbolima (ugljovodoničima).

U petroleumskoj industriji neke od nezasićenih materija, koje se izbegavaju produktima kao gazolin (benzin) uklanjaju se pomoću manje količine, jače sumporne kiseline 66° Bome. Pri uobičajenom načinu postupka temperatura se ne kontroliše te se obrazuje talog koji sadrži sulfate, katranjave, ugljenisane i polimerisane materije koje su od relativno male vrednosti i predstavljaju skoro potpuni gubitak ali koje se ipak donekle mogu upotrebiti za pravljenje zamene asfalta i tome slično.

Prema sadašnjem pronalasku kojim se taj gubitak izbegava ili se uveliko smanjuje tečni ugljovodonični materijal, gore pomenutog karaktera i koji sadrži nezasićene ugljovodoničke poglavito uljaste vrste tretira se sa pogodnom količinom sumporne kiseline pod takvim uslovima da se proizvede jedan reaktivan kiselni rastvor (kiselina u tečnosti) sadržavaju-

ći sulfatne derivate olefina i koji je podčešen da se lako meša sa vodom, kiselinama i drugim reagensima i da daje proizvode od vrednosti kao monohidratne alkohole, etera i slično, zastupajući kiseli sulfatni radikal drugim grupama ili radikalima. Pretpostavlja se da upotreba sumporne kiseline takve jačine, koja odgovara specifičnoj težini između 1.57 i 1.84 dok se za to vreme temperatura održava ispod 30 step. Celz. a pretpostavlja se (temperatura) od 10—20 step. Celz. Kiselina upotrebljena pri postupku jačine je, koja odgovara specifičnoj težini manjoj od 1.84 pošto kiselina od 1.84 ili veće specifične težine pravi lako sulfonisanje, katranjaste ili polimerisane proizvode. Kiselina opet mora biti jača nego odgovarajuća 1.57 specifične težine pošto kiselina ispod te jačine ima vrlo slabog ili nikakvog dejstva na smešu, koja se tretira. Našlo se da temperatura u opšte ne sme da poredje preko 30 step. Celz. i da u glavnom u koliko je njena temperatura niža (u popravljenim granicama) mora se uzeti u toliko jača kiselina i obrnuto. Dobri su rezultati postignuti sa kiselinom, čija jačina odgovara 1.8 specifične težine a temperatura između 10 i 20 step. Celz. Regulacija temperature mora

se vršiti sa cevima za hladjenje ili tome slično a tečnosti moraju biti skroz i skroz pomešane, da bi se izbegla mestimično preterana temperatura. Pretpostavlja se postepeno dodavanje kiseline, a ako se želi, može se uvesti i u razbijenom obliku kao praskanjem u zejtin. Pokretanje se može vršiti na kakvim zgodnim načinom

Olefini, koji su u materijalu kojim se tretira (dela) na taj način dovedeni su u tesan i širok dodir sa sumpornom kiselinom i pod opisanim okolnostima reakcija je upućena na efektivnu proizvodnju reaktivnog kiselinskog rastvora, koji sadrži sulfatne derivate oletina.

Izlaganje materijala koji sadrži oletine dejstvu sumporne kiseline ne valja nepotrebno produžavati, već treba da se to izvede sa što većom brzinom da bi se osiguralo efektivno izvlačenje olefinskog materijala. Za neke od materijala kao na pr. gazolin, benzol dobiven vrlo naglim praskavim postupkom nadjeno je da sadrži toliko dioletina i drugih jako nezasićenih materija i da se s toga katrani, — talozi, obrazuju u velikim količinama i sa krajnjom gotovošću. Takve se materije mogu vrlo korisno izložiti prethodnom taloženju pomoću male količine, recimo $\frac{1}{2}\%$ sumporne kiseline (od 66 step.) puštajući temperaturu da se digne proizvedeći nepotrebni talog, koji se uklanja na uobičajeni način; posie toga sa ugljovodonicima se postupa na opisan način radi dobijanja reaktivnog kiselinskog rastvora.

Proba za utvrđivanje pogodnosti materijala za upotrebu u ovom postupku može se izvršiti sa istim materijalom uz suvišak sumporne kiseline od 1.8 specifične težine, održavajući temperaturu na 20—30 step. Celz. Treba izbegavati upotrebu materijala koji pri ovoj probi burno reaktuje ugljenise se ili daje obilnu količinu katrana ili mutljaga; ili ga prethodno treba podvrgnuti taloženju kao što je ranije objašnjeno.

Gazolinski (benzinski) destilati dobiveni pri refrakcionom destilisanju pod pritiskom praskavih procesa (kao što je Burton ov) vrlo su pogodni za upotrebu s ovim pronalaskom bez prethodnog tretiranja.

Reaktivna kiselina u tečnosti dobijena iz pogodnog materijala bitno se ne meša sa ostatkom hidrokarbonog materijala i iz njega se može izdvojiti puštajući smešu da se staloži i slegne težom ili pomoću centrifugalnog aparata i njemu sličnih. Reaktivni kiselinski rastvor dobijen na taj način koga može da prati relativno mala količina zasićenih ili polimerizovanih hidrokarbona i njihovih katranskih derivata, tretira se dalje prema karakteru proizvoda od vrednosti, koja se iz njega želi da dobije. Na pr: kada se pomeša sa vodom ili

kojim drugim hidrolinskim agensom, (telom smešom) pa destilovan dobiće se monohidratni alkoholi. Ti su alkoholi skoro isključivo niži (sekundarni) alkoholi. Kad se meša sa vodom obično se jedan manji sloj popne na površinu i može se ukloniti. Ovaj se sloj sastoji iz male količine zasićenih polimernih hidrokarbona zajedno sa nešto alkohola i izvesne količine olefinskog materijala, koji izgleda da predstavlja jednu prilično određenu proporciju prema količini proizvedenog alkohola i verovatno je ponova stvoren prilikom hidrolize.

Olefinski materijal koji se na tako zgodan način pripremljen u komparativno čistom stanju može se apsorbovati u sumpornu kiselinu radi ponovne proizvodnje reaktivnog kiselinskog rastvora ili se može upotrebiti na koji drugi način. Sledeći se primeri navode radi ilustracije načina kako se ovaj pronalazak ima izvoditi.

Razne teške petroleumske frakcije dalje su razlagane destilacijom u aparatu Burtonove vrste pod pritiskom 33.80 kgr, na svakih 2.539 kv. santim. kondesujući destilat pod bitno istim pritiskom. Materijal koji preostaje ponova je destilovan na bitnom atmosferskom pritisku. Jedan deo ove po drugi put destilovane tečnosti uzet je u stanju ključanja na oko 110 step. Celz. i sadržavao je malu količinu koja je ključala na 150 step. Celz. Ona je rastvorena u sumpornoj kiselini sa 1.8 specifične težine do od prilike 16.5%.

Oko 3925.5 metara (1307 galona) ovoga materijala uvedeno je u jedan kotao sa cevima za hladjenje i snabdeven sa mešalicom načinjenom od jedne vertikalne osovine sa lopatama nameštenim pod takvim uglom da teraju tečnost na više i obrnuto sa blizu osamdeset puta u minutu. Oko 655 metara (173 galona) sumporne kiseline od 1.8 specifične težine uvedeni su u zejtin; to je uvodjenje trajalo tri sata i za sve to vreme mešalica je radila. Temperatura u kotlu održavana je na 12—15 step. Celz. pomoću cevi za hladjenje. Nadjeno je da vrlo dobra kontrola može da se izvrši pomoću pumpe i kako je kiselina dodavana na stalan način pumpa je ubrzala penjanje temperature i delimično zaustavljala, kada bi temperatura spadala. Na ovaj način bitna automatska regulacija temperature može se održavati kao što se termostatičkim sredstvima vrši kontrola u aparatima za hladjenje.

Pošto je sva kiselina dodata mešanje je nastavljeno za još od prilike jedan sat i deset minuta i materijal je ostavljen da se slegne za oko 30 minuta, pošto se prestalo sa mešanjem i onda je kiselinski ekstrakt odočen (izvučen) kroz dno. Oko 1071 litra (283 galona) reaktivne kiseline u tečnosti sa 1.4 spe-

cifne težine dobiveno je pokazujući izvlačenje od 416.35 litara (oko 110 glona) pomoću 787 litara (173 galona) upotrebljene sumporne kiseline.

Ovaj je kiselinski rastvor otočen u jedan olovom obložen rezervoar koji je sadržavao vode od prilike dva puta više nego što je bilo kiselinskog rastvora i u njemu su skroz i skroz izmešani a zatim otočeni u jedan olovni destilacioni aparat i po destilaciji izvršenoj pomoću cevi i žive pare uvedene neposredno u destilni aparat. Dobijeno je oko 304.65 litara (90 galona) sirovog u vodi rastvorenog alkohola i oko 340.65 litara (90 galona) vodnjikave tečnosti za koju se našlo da sadrži 17.05 litara (4.5 galona) alkohola. U aparatu za hidratisanje (destilaciju vodenom parom) ostalo je pored razblažene sumporne kiseline jedna pavlaka od 166.7 litara (44 galona) materije koja ne isparava pod uticajem vodene pare na atmosferskom pritisku. Onih 340.65 litara (90 galona) sirovog alkohola nadjeno je da sadrže bitno 259.5 litara (68.4 galona) prefinjene alkoholne materije i bitno 30.7 litara (8.1 galona) uljevitih ugljovodonika u skoro potpuno čistom stanju dajući količinu jednim jednim izvlačenjem (ekstrakcijom) (uračunavajući tu i uljaste ugljovodonike koji bitno i potpuno mogu biti pretvoreni u alkohol) nešto malo jaču od 7—8% od celokupne količine tretiranoga gazolina, i 47.3% njegovih nazasićenih sastojaka rastvorenim u sumpornoj kiselini od 1.8 specifične težine.

Gazolin koji je zaostao posle prvog izvlačenja podvrgnut je ponovnom izvlačenju sa 266.5 litara (70 galona) sumporne kiseline od 178 specifične težine pod bitno istim uslovima kao i u prvom izvlačenju; granica temperature budući nešto viša ovoga puta i varirajući od 13—16 step. Celz. a trajanje mešanja bilo je skraćeno s obzirom na manju količinu upotrebljene kiseline. Oko 378.5 litara (100 galona) reaktivnog kiselinskog rastvora dobijeno je koji su po mešanju sa vodom i destilacijom parom dali oko 384.5 litara (92 galona) vodnjikave tečnosti koja je sadržavala oko 6.06 litara (1.6 galona) alkoholnog materijala i oko 3.75 (1 galon) uljanih ugljovodonika. Oko 91 litara (24 galona) materijala koji ne isparava pod uticajem pare ostalo je sa razblaženom sumpornom kiselinom u destilacionom aparatu za hidratisanje. Ukupan dobitak rafiniranog materijala i uljevitih ugljovodonika iz oba izvlačenja bio je bitno 333 litara (88.8 galona) ili oko 8.56% od 3925.5 litara (1037 galona) materijala upotrebljenog pri ovom postupku a 51.9% od

nezasićenih sastojaka rastvorenih u sumpornoj kiselini od 1.8 specifične težine.

Sirovi alkoholni materijal po ponovnoj destilaciji našlo se da ispari oko 25% ispod 115 step. Celz., 55% između 115 i 150 step. Celz. i 20% preko 150 step. Celz.

Posle duplog izvlačenja ostalo je još 3470 litara (885 galona) preradjenog Burtonovog gazolina.

Alkoholni materijal tako proizvedenog karaktera je manje ili više rastvoren u vodi i obično je sa zasićenim i nezasićenim ugljovodonicima. Delovi alkohola ili njihova smeša mogu biti rastvoreni vodom dok se ugljovodonični materijal pomešan sa ostatkom alkohola izdvaja kao sloj na površinu. Teško je pokađ kad i nemoguće dobiti zadovoljavajuće izdvajanje tih materijala pomoću destilacije.

Nadjeno je da u vodi nerastvoreni delovi alkohola mogu da se lako odvoje pomoću selektivnog (izbornog) dejstva sumporne kiseline od 1.57 specifične težine za koju su alkoholi bitno rastvoreni dok su međjutim ugljovodonični i zasićeni i nezasićeni potpuno u njoj nerastvoreni i na površini odvajaju se kao sloj, koji se može ukloniti bez ikakvog bitnog gubitka alkohola. Mešavina takvih alkohola i ugljovodonika iz kojih su u vodi rastvorene materije po mogućstvu bile izvučene, može biti pomešana sa pogodnom količinom sumporne kiseline sa 1.75 specifične težine. Odvajanje po slojevima ugljovodonika može se lako postići dopuštajući mešavini stišavanje i taloženje, ili se to odvajanje vrši pomoću centrifugalnog razdvajnika ili tome slično.

Po daljem razredjivanju na taj način dobijene mešavine kiseline i alkohola i ona koja je bitno oslobođena ugljovodonika, alkoholi se sami odvajaju pošto su nerastvorni u slaboj kiselini i mogu biti dobijeni u bitno čistom stanju slojevnim odvajanjem, centrifugalnim ili tome sličnim operacijama. Gde se kiselina koncentriše radi ponovne upotrebe izbegava neugodno rastvaranje iste, alkoholi se mogu izdvojiti iz kiseline destilacijom ili i mehaničkim odvajanjem i odvajanjem destilacijom.

Pogodnim tretiranjem reaktivnog kiselinskog rastvora sa nekom organskom kiselinom ili solima neke organske kiseline, eterska materija može se dobiti.

Na pr. 345 delova po težini reaktivnog kiselinskog rastvora dobijeno tretiranjem tečnog proizvoda osiguranog pritiskom pare od 60 kgr. (160 funti) na 2,53 sm². sa 245 delova sumporne kiseline sa specifičnom težinom 1.8 bili su rastvoreni sa 60 delova vode

275 delova trgovačkog sivog austat kreča su dodati, dok se mešanjem i taloženjem preko noć smeša nije destilisala, kombinovani slabi kiselinski i uljani destilati bili su neutralisani i kiselinski eteri bili su iz rastvora natrijumovog austata. 154 delova sirovog austata ponova je dobijeno od 840 specifične težine sa saponifikativnim brojem 302 sastojajući se od 70% ili 107.8 delova iz čistih austata računatih na amil austat.

Tretiranje ugljovodoničke tečnosti sa kiselinom može se izvesti grupama, kao u opisanom primeru, ili stalno (kontinuelno) puštajući olefine koji sadrže ulje u susret kiselini koja se tretira kroz niz aparata u kojima se postupno da obezbediti izvlačenje olefina, prvo sa reaktivnom kiselinom, koja sadrži relativno mali suvišak kiseline, potom, sa kiselinskim ekstraktom koji sadrži uspešno sve jaču kiselinu i najzad sa svežom kiselinom naročito sa onom sa 1.84 ma da specifična težina takvog kiselinskog ekstrakta može biti brojno manja.

PATENTNI ZAHTEVI:

1.) Postupak tretiranja ugljovodeničkih ulja — kao praskavi gazolin i njemu slično, koja sadrže nezasićene ugljovodonike poglavito uljaste vrste, pomešane sa zasićenim ugljovodonicima — sumpornom kiselinom, naznačen time, što sumporna kiselina po snazi odgovara specifičnoj težini između 1,54 i 1,84 i što se reakcija izvodi pod uslovima da stvori reaktivni kiselinski rastvor koji sadrži sulfatne derivate olefina i podešen je za zamenu kiseline sulfatnog radikala drugim grupama radikala radi proizvodnje materijala od vredno-

sti kao što su monohidrični alkoholi, eteri njima slično.

2.) Postupak po zahtevu pod 1) naznačen time, što se temperaturi ne dozvoljava dizanje iznad 30° C. a prvenstveno se održava između 10° i 20° C.

3.) Postupak po zahtevu 1) i 2.) naznačen time, što se materije mešaju zajedno radi dovođenja kiselina u širok dodir sa olefinima i izbegavanja suviše mestimične temperature.

4.) Postupak po zahtevu pod 3), naznačen time, što se sumporna kiselina uvodi u hidrokarbolno ulje u obliku mlaza.

5.) Postupak po ma kom od prednjih zahteva naznačen time što je reaktivni kiselinski rastvor odvojen od hidrokarbonog taloga.

6.) Postupak po ma kom od prednjih zahteva, naznačen time, što se vrši dodavanje vode reaktivnom kiselinskom rastvoru.

7.) Postupak po zahtevu, pod 6) naznačen ime što se uklanja svaki uljasti sloj po površini.

8.) Postupak po zahtevu pod 6) i 7) naznačen time, što se razblaženi rastvor distiluje radi odvajanja alkohola.

9.) Postupak po ma kom od zahteva 6), 7) i 8), naznačen time, što se alkoholi odvajaju od ugljovodnika selektivnim rastvaranjem u sumpornoj kiselini od 1.57 specifične težine u kojoj su alkoholi bitno rastvoreni, a ugljovodonici bitno nerastvoreni.

10.) Postupak po ma kom zahtevu od 1) do 7). naznačen time što je reaktivni kiselinski rastvor tretiran sa nekom organskom kiselinom ili pogodnom soli koje organske kiseline, radi produkcije etera ili eterskog materijala, koji se može isdvojiti, n. pr. destilacijom.