

KRALJEVINA SRBA, HRVATA I SLOVENACA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 23 (3)

IZDAN 15. januara 1923

PATENTNI SPIS BR. 661.

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

Postupak za proizvodnju reaktivnih kiselina u tečnosti, alkohola, etera i tome slično iz hidrokarbolnih gasova.

Prijava od 30. aprila 1921.

Važi od 1. aprila 1922.

Ovaj pronalazak odnosi se na proizvodnju reaktivnih kiselina u tečnosti, alkohola, etera i tome slično iz oletina hidrokarbolnih gasova, naročito još neupotrebljenih gasova proizvedenih u uljima praskavog petroleuma za izradu gazolina i drugih operacija za čišćenje — rafineriju — i koji sadrži pristojnu količinu olefina sa više od dva karbonska atoma i drugih jako nezasićenih materijala.

Cilj je ovoga pronalaska da omogući proces povratka iz gasova, koji su neupotrebljeni propilena, butilena, viših olefina u obliku korisnih proizvoda kao što su alkoholi, eteri i tome slični a koji se vrši po uputstvu ovoga pronalaska upotrebom lako upotrebljivih i jeftinih reagenasa, koji se najviše dobijaju u toku procesa a mogu se ponovo učiniti upotrebljivim srestvima, koja su uopšte pri ruci u petroleumskim rafinerijama.

Drugi je cilj ovoga pronalaska stvaranje procesa kojim se etileni takvih gasova mogu dobiti u obliku etilnog alkohola, etera i njima sličnim.

U saglasnosti sa ovim pronalaskom gasova, koji se prethodno mogu uzeti radi uklanjanja sumpornih jedinjenja, uzimaju se sumpornom kiselinom, koja odgovara po snazi specifičnoj

težini ispod 1.84 i iznad 1.57, najbolja 1.8 i reakcija se vrši pod uslovima, koji proizvode reaktivnu kiselinu u tečnosti koja sadrži sumporaste derivacije olefina sa više od dva atoma karbona, koji se brzo mogu pomešati sa vodom, kiselinama i drugim reagensima, a podešeni su da zamene radikalnu sulfatnu kiselinu sa drugim grupama i radikalnim elementima za proizvode od vrednosti, kao što su monohidrični alkoholi, eteri i tome slično.

Upotreba kiseline sa specifičnom težinom od 1.84 ili iznad je beskorisna zbog polimerizacije ili stvaranja katranastih i sumporovitih tela, a i kiseline sa specifičnom težinom od 1.57 i ispod toga ne daju povoljan ishod.

Našlo se da je jačina kiseline, koja odgovara specifičnoj težini od 1.8 najpogodnija. U opšte jačine kiseline i temperature stoje u suprotnom odnosu jedna prema drugoj tako, da kada se jačina kiseline uvećava u određenim granicama, održava se niska temperatura i obrnuto.

Temperatura može da se podešava omotačima za hladjenje ili spiralnim cevima ili drugim načinima. Obično se najviše želi da temperatura bude ispod 30 stepeni Celzijusovih, a najbolji ishodi postignuti su tempera-

2 DIN.

turom između 10 i 20 step. Celz. Više temperature mogu se upotrebiti, na primer temperatura od 40 step. Celz. sa odgovarajućim rastvorom kiseline daje stvarnu, ma da upšte manju količinu propilnih jedinjenja.

Našlo se da je mešanje upotrebljene kiseline i neutralne tečnosti sa sklonošću da rastvara gasove korisno, kao što je na primer tečno hidrokarbono ulje u stvari nerastvorno u sumpornoj kiselini.

Gas je doveden u dodir ili uduvan kroz kiselinu ili smešu ulja i kiseline pod atmosferskim ili višim pritiskom i takav prolaz gasa može se upotrebiti za održavanje jedinjenja smeše, ma da se za ovu svrhu mogu upotrebiti i druga sredstva.

Tako su olefini gasova dovedeni u tesan i širok dodir sa sumpornom kiselinom i pod uslovima opisanim, reakcija se upravlja na efektivnu proizvodnju reaktivne kiseline u tečnosti, sadržavajući u sebi sulfatne derivate olefina.

Reaktivna kiselina u tečnosti je nerastvorna u upotrebljenom hidrokarbonom materijalu i iz njega se može lako izdvojiti, izdvajanjem, umetanjem i drugim podobnim sredstvima kao centrifugalnim razdvajanjem. Efektivnom upotrebom izvlačne moći kiseline, kao na primer uzastopnom upotrebom tečne kiseline za delanje sa svežim gasovima može se dobiti reaktivna kiselina u tečnosti i sa tako malom specifičnom težinom kao što je od prilike 1.5 do 1.2 — specifična težina budući smanjena, u koliko su olefini uvećani.

Alkoholi se proizvode iz reaktivne kiseline u tečnosti hidrolizacijom i destilacijom iste. Pri rastvoru reaktivne kiseline u tečnosti se oslobadja nešto ugljevit materije i nju treba ukloniti pre daljeg delanja. Alkoholi su u glavnom niži alkoholi.

Za proizvodnju etera i eternog materijala organske kiseline kao što su acetna (sirćetna) kiselina ili organske soli kao kalcijumova so (acetat) mogu se dodati reaktivnoj tečnosti i eterima izdvojenim destilacijom. Da bi se smanjila regeneracija olefina, polimerizacija i karbonizacija za vreme grejanja naročito je dobro rastvoriti tečnu kiselinu.

Na primer gde se upotrebi sumporna kiselina sa specifičnom težinom od 1.8 jedna trećina do jedne petine vode u srazmeri sa količinom sumporne kiseline može se povoljno upotrebiti.

Etilen koji je obično prisutan u označenim gasovima obično ostaje nepromenljiv pod napred opisanim uslovima. On se može dobiti puštanjem gasova iz kojih su, prema opisu, izvućeni drugi viši olefini kroz jaču sumpornu

kiselinu — kao što je 100%, a više temperature su uvek bolje. Da se dobiju čisti etilni derivati najbolje je ukloniti sve ostatke propilena i viših olefina po izvodjenju, koje je gore opisano. Ovo se da brzo izvesti puštanjem gasova kroz sumpornu kiselinu sa specifičnom težinom od 1.3 i na temperaturi od prilike 50 step. Celz. i višoj, čime se ostaci viših olefina pretvaraju u nepotreban talog.

Apsorbovanje etilena se isto tako olakšava prisustvom jednog neutralnog materijala, tečnog, na temperaturi delanja i relativno nepromenjenog sumpornom kiselinom. Parafinski vosak sa stepenom topljenja na od prilike 60—70 step. Celz. upotrebljen je korisno, održavajući vosak u rastopljenom stanju. Etilni alkohol i drugi derivati mogu se dobiti iz sulfata hidrogena slično opisu s obzirom na derivate viših olefina.

Sledeći se primeri daju radi ilustracije i ovaj pronalazak njima nije ograničen.

Oko 3870 litara (860 galona) petroleumskog ulja iz koga su nezasićeni hidrokarboni uklonjeni delanjem sumporne kiseline, metnuti su u zatvoren kazan sa jednom mešalicom. Ovo me ulju dato je oko 225 litara (50 galona) sumporne kiseline sa specifičnom težinom od prilike 1.8. Petroleumski gasovi i isparenja iz petroleumske čistionice (rafinerije) sadržavajući oko 8% nezasićenih hidrokarbona, koje sumporna kiselina sa 1.8 specifične težine može da upije puste se u kotao jednom lulom, koja ih ispušta blizu dna kotla. Jedna cev sa gornjeg dela kotla odvodi ostatke — gasove u deo, koji sadrži gas. Gasne i isparujuće materije sa kojima se radi, bile su prethodno pod pritiskom od oko 72 kgr. na svaka dva kvadratna milimetra radi otklanjanja kondenzovanog materijala.

Pošto je gas odvojen, sadržina kotla se ostavi da se staloži za pola časa i kiselina koja je dobijena izvućena je ispod ulja sa kojim je bila pomešana. Oko 405 litara (90 galona) kiseline dobijeno je koji su bili pomešani sa vodom i destilisani. Destilisana količina sastojala se iz oko 35% ili 56.70 litara (12.6 galona) čistih alkohola i sl. i 128 litara (28 galona) ulja i alkohola sa 60% ili 76.05 litara (16.9 galona) čistih alkohola čineći ukupno količinu alkohola 132.75 litara (29.5 galona) alkoholnog materijala sa stepenom ključanja da proizvedeni alkoholi smanjavaju poglavito (sekundarne) niže propilne alkohole sa nešto butilnih alkohola i manjim količinama viših alkohola.

Talog u destilatoru bio je prvenstveno rastvorena sumporna kiselina sa vrlo malom srazmerom drugog materijala sem kiseline,

koji se nije destilisao sa parom atmosferskog pritiska.

Količina dobijenih alkohola penjala se do 59% od količina sumporne kiseline sa specifičnom težinom od 1.8 upotrebjenom za izvlačenje, praveći koštanje sumporne kiseline proizvedenih alkohola vrlo malo. Prilična količina rastvorene kiseline može da se ponovo dobije i ponova koncentriše toliko da je upotrebljiva, za ponovan ogled.

Gasovi pušteni iz kotla probani su kao nezasićeni hidrokarboni i našao se priličan manjak u nezasićenosti, — gasovi koji su se tako vraćali pokazivali su samo 2—3 od sto materijala koji sumporna kiselina sa specifičnom težinom od 1.8 može da upije.

U drugom primeru od prilike 4500 litara (1000 galona) petroleumskog ulja isto kakvoće kao ono u prvom primeru, stavljeno je u zatvoren kotao. Ulju je dodato od prilike 486 litara sumporne kiseline sa specifičnom težinom od 1.8 i blizu 100.000 kubnih stopa petroleumskog gasa sa oko 4—5% nezasićenih hidrokarbona pušteno je kroz ulje u vremenu za oko osam časova. Temperatura je održavana na od prilike 17 step. Celz. pomoću cevi za hladjenje. Po isteku ovih osam časova tečnost je ostavljena da se staloži i oko 774 litara (172 galona) kiseline dobijeno je.

Dobijena (izvučena) kiselina dodata je 1800 litara vode i smeša je destilisana. Sirov destilat sastojao se iz od prilike 20% alkohola i oko 180.50 litara (41 galon) površnog sloja (sloja koji pliva na površini) sa oko 47% alkohola sačinjavajući ukupan dobitak od oko 225 (50 galona) litara čistih alkohola. U ovom slučaju mehanički pokreti nisu upotrebljavani i srazmerno velika veličina gasa uvedenog, služi da stvori željeni pokret i omogući osustvo mehaničkog kretanja.

Proces se da izvršiti aparatima druge vrste sem zatvorenog kotla opisanog ranije, na pr.: opiti gasova sa kiselinom mogu se izvesti u dugoj cevi ili nizu dugih cevi (kula) ili na druge načine, po kojima se upotrbljena kiselina (koja može biti pomešana sa neutralnim uljem) pušta nasuprot hidrokarbonim gasovima.

Pošto sam sada u pojedinostima izneo i objasnio prirodu ovoga mog pronalaska i način na koji se njime rukuje izjavljujem i polajem pravo na:

PATENTNI ZAHTEVI.

1. Proces sa gasovima koji sadrže nezasićene hidrokarbone poglavito olefinskog tipa pomešane sa zasićenim hidrokarbonima, sa

sumpornom kiselinom koji je naznačen time što po snazi odgovara specifičnoj težini između 1.57 i 1.84 i što se reakcija izvodi pod uslovima koji su potrebni za stvaranje reaktivne kiseline u tečnosti i sa sumpornim derivatima olefina sa više od dva karbonska atoma i podešenoj da zameni sulfatne radikale drugim grupama radikala radi dobijanja proizvoda od vrednosti, kao sto su monohidrični alkoholi, eteri i njima slični.

2. Postupak po zahtevu pod 1) naznačen time što se temperaturi ne dozvoljava da se digna iznad 30 step. Celz. i što se najradije održava između 10 i 20 step. Celz.

3. Postupak po zahtevu pod 1) ili 2) naznačen time što se delanje vrši u prisustvu prilične količine inertnog hidrokarbonog ulja koje ima sklonost da rastvara gasove.

4. Postupak po zahtevu 3) naznačen time što se kiselina i njen rastvor održavaju u tesnoj smeši kretanjem.

5. Postupak po zahtevu pod 4) naznačen time što su gasovi nagnani kroz kiselinu i rastvor na takav način, da se mešanje održi.

6. Postupak po ma kome od prethodnih zahteva, naznačen time, što se njime reaktivna kiselina u tečnosti odvaja od hidrokarbonog ulja.

7. Postupak po ma kome od prethodnih zahteva, naznačen time, da su gasovi na kojima se dela, mirni petroleumski gasovi.

8. Postupak delanja sa reaktivnom kiselinom u tečnosti, proizvedenom po ma kome od ranijih zahteva naznačen time, što je voda dodata reaktivnoj kiselini u tečnosti.

9. Postupak po zahtevu pod 8) naznačen time što je svaki uljevit sloj koji se odvaja na površini uklonjen.

10. Postupak po zahtevu 8) i 9) naznačen time što se u njemu rastvorena tečnost destilisala za proizvodnju alkohola.

11. Proces postupanja sa reaktivnom kiselinom u tečnosti proizvedenom na osnovu zahteva 1 do 7, naznačen time što je kiselina u tečnosti obradjena sa organskom kiselinom ili pogodnom soli kakve organske kiseline za proizvodjenje etera i etarskog materijala.

12. Postupak po zahtevu pod 11), naznačen razdvajanjem etera destilisanjem.

13. Proces postupanja sa gasovima pošto su propileni, butileni i viši olefini uklonjeni iz ma koga od procesa izraženih u prethodnim zahtevima naznačen time, što je etilen apsorbovan (upijen) u jaču sumpornu kiselinu kao što je 100% kiselina i još bolje na višoj temperaturi.

14. Postupak po zahtevu pod 13), naznačen

