

# KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRISKE SVOJINE

KLASA 10 (2)

IZDAN 1 JULIA 1938.

## PATENTNI SPIS BR. 14125

Grima S. A., Genève, Švajcarska.

Postupak za spravljanje iz etilnog alkohola isparljive gorivne tečnosti, koja sadrži etera.

Prijava od 16 juna 1937.

Važi od 1 januara 1938.

Naznačeno pravo prvenstva od 4 jula 1936 (Švajcarska).

Poznato je s jedne strane, da metalni oksidi, kao na primer oksid aluminiuma i beriliuma, mogu da katalizuju pretvaranje etilnog alkohola u etilen ili u eter (Sabatier, I publikacija o katalizatorima u organskoj hemiji, str. 275; Chimie et Industrie, sveska II, 1924, str. 449 Goris) i s druge strane, da etilen reagujući ili sa sumpornom kiselinom ili sa kalijum bisulfatom, daje međuproekte, kao što su na primer monoetilsulfat kalijuma, čije su osobine opisane u literaturi, između kojih treba istaći, da se između 200° i 350° može konstatovati raspadanje, koje delimično daje eter u veoma malim količinama. Nadeno je da ovi međuproizvodi mogu reagovati kao katalizatori na etilen i alkohol i da proizvode eter. Upravo na ovoj se osobini zasniva postupak po ovom pronašlasku.

U francuskom patentu br. 782.760 (Švajcarski patent br. 175.341), je predlagano da se izvede katalitičko tretiranje u dve uzastopne faze, pri čemu se alkohol stavlja u prvoj fazi u prisustvo kakvog katalizatora obrazovanog iz bar jednog metalnog oksida, a u drugoj se fazi, proizvoda, koji rezultuju iz prve faze, stavljuju u prisustvo kakvog katalizatora obrazovanog iz bar jedne metalne soli. Alkoholne pare su bile održavane na približno 300° C u prvoj fazi i između 50° i 400° C u drugoj fazi.

Ovaj se pronašlak odnosi na postupak za spravljanje, polazeći od etilnog alkohola, isparljive gorivne tečnosti, koja sadrži etera. Po ovom postupku se alko-

holne pare, koje sadrže vode do 15% propuštaju pri temperaturi između 150° i 300° prvenstveno pri 200° C pod atmosferskim pritiskom u odsustvu oksidišućih gasova, na jedan jedini katalizator, koji može u jednom jedinom radnom toku pretvoriti najpre alkohol delimično u etilen i vodu, a zatim ovu mešavinu obrazovanu iz neprevorenog alkohola, etilena i vode u eter i vodu. Ovaj jedini rad koji se izvodi u jednoj jedinoj peći ostvaruje dakle u jednom vremenu obe faze koje su navedene u francuskom i švajcarskom patentu, koji su gore pomenuti. Dobiveni se proizvod prečišćava da bi se konačno dobila tečnost, obrazovana iz mešavine, koja se sastoji iz vode, alkohola i etera potpuno lišena kiseline i sumpornih proizvoda.

Upotrebljeni katalizator, može korisno biti sastavljen: 1) iz kakve dvostrukе soli ili kakve mešavine soli kao što su sulfati aluminiuma, i sulfati ili bisulfati kakvog alkalnog metala, koji može svojim raspadanjem, pod uticajem toplote i pri atmosferskom pritisku, sa alkoholom i etilenom davati međujedinjenja kao što su na primer mono-etyl-sulfat kalijuma, etil-sulfat srebra, koji reagujući kao katalizator na etilen i alkohol proizvode eter; 2) iz kakvog nosača koji ima isto tako katalizujuće dejstvo i koji sadrži metalne okside, kao aluminiuma, beriliuma, gvožda, hroma, i t. d., koji potpomažu reakciju obrazujući etilen; 3) iz kakvog aktivisanog sredstva kao što je na primer sulfat srebra, etil-sulfat srebra, i t. d., u veoma malim proporcijama, na primer

0,5%.

Dvoguba so može biti kakva stipsa,  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ ; kakav dvogubi hlorid kao  $\text{MgCl}_2\text{KCl}$  i t. d. Umesto dvogube soli (stipse) može se upotrebiti takođe i kakva mešavina soli kao što su sulfat aluminiuma i sulfat kalia ili natriuma.

Evo nekoliko primera katalizatora, koji mogu biti upotrebljeni sa uspehom u ovom postupku:

1.) Aluminijev sulfat	50%
kalijev sulfat	49%
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1%
etil-sulfat srebra	0,5%
u odnosu na celinu.	
2.) Aluminijev sulfat	59,5%
kalijev sulfat	30,5%
$\text{Al}_2\text{O}_3$	10%
etil-sulfat srebra	0,5%
u odnosu na celinu.	
3.) Aluminijev sulfat	75,5%
kalijev sulfat	23,5%
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1%
etil-sulfat srebra	0,5%
u odnosu na celinu.	
4.) Aluminijev sulfat	55,5%
kalijev sulfat	43,5%
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1%
etil-sulfat srebra	0,5%
u odnosu na celinu.	
5.) Aluminijev sulfat	60%
kalijev bisulfat	39%
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1%
etil-sulfat srebra	0,5%
u odnosu na celinu.	
6.) Aluminijev sulfat	1%
kalijev sulfat	39%
$\text{Al}_2\text{O}_3$	60%
etil-sulfat srebra	0,5%
u odnosu na celinu.	

$\text{Al}_2\text{O}_3$  može u svima slučajevima biti zamenjen sa  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a kalijev sulfat sa natrijevim sulfatom.

Za izvođenje postupka po pronalasku se na primer postupa prema sledećem:

Pre no što se propuste alkoholne pare kroz aparate, stara se o tome, da se u ovima vazduh zameni kakvim inertnim gasom, kao što je na primer azot, ugljenični anhidrid, i t. d. Ovi se aparati zagrevaju na potrebnu temperaturu, ne niže od 150° C. Da bi se izbegla opasnost eksplozije, potrebno je da se alkoholne pare, kad one reaguju sa katalizatorom, nalaze u atmosferi, koja je potpuno oslobođena od kiseonika, pošto ovaj može stvoriti međuproducte, koji mogu proizvesti eksplozije. Da bi se imala homogena temperatura u vreme reakcije katalize, pare alkohola se puštaju da kruže kroz prethodni zagrevač da bi ulazile u peć za katalizu pri tempe-

raturi bar jednakoj 150° C.

Primer. — Etilni alkohol od 92,5% po težini je doveden na temperaturu ključanja i destilisan. Pare se upravljuju pod običnim pritiskom kroz peć za prethodno zagrevanje, koja je dovedena na temperaturu blisku 200° C. Zatim se one vode sa približno 200 l na čas kroz kavu cev za katalizu koja je zagrejana na približno 200° C i ispunjena sa približno 360 kg. katalizatora sastavljenog prema gore ponutom.

Struja ugljeničnog anhidrida je pretodno uklonila vazduh iz delova aparata, u kojima treba da se vrši reakcija da bi njegova atmosfera bila inertna, što omogućuje da se izbegnu opasnosti eksplozije. Približno 50% alkohola je pretvoreno u eter i 0,3% u etilen. Dobivene pare nepretvorenog alkohola, etera, vode i malo etilena se zatim vode u stub koji je ispunjen bakarnim otpatcima koji oslobadaju ove pare od nečistoća naročito sumpornih; one zatim kruže kroz deflegmator koji odvaja od mešavine i suviše teške produkte, a zatim končano u kakav sud za hlađenje u kojem se one kondenzuju da bi dale tečnost sa specifičnom težinom, koja se menja između 0,718 do 0,780 i koja je konačan proizvod. Njena tačka ključanja se menja između 40° i 80° C prema trajanju postupanja, t. j. prema tome da li je esterovanje alkohola više ili manje potpuno.

Gore opisani postupak pruža u odnosu prema već poznatim postupcima korist, da zahteva upotrebu samo jednog katalizatora, koji pretvara alkohol u jednom jedinom radnom toku i u jednom jedinom aparatu, koji ostvaruje u jednom vremenu obe faze navedene u švajcarskom patentu br. 175.341. Upotrebljeni materijal kao nosilac katalizatora u pravom smislu reči je jeftin. Temperatura pri kojoj se radi, iznosi samo 200° C i manje umesto 300° i više. U koliko je upotrebljeni alkohol čistiji, u toliko je niža temperatura reakcije. Konačni dobiveni produkat je isparljiva i gorivna tečnost, koja može služiti kao gorivna materija za motore sa unutrašnjim sagorevanjem; nemaju nečistoće. Postupak je ekonoman i daje dobro iskorišćenje.

#### Patentni zahtevi:

- Postupak za spravljanje, iz etilnog alkohola, isparljive gorivne tečnosti, sadrži etera, katalitičkom reakcijom pod atmosferskim pritiskom, naznačen time, što se pare od alkohola, koje sadrže vode do 15% pri temperaturi, koja se nalazi između 150° i 300° C, u odsustvu oksidišućeg

gasa, puštaju preko samo jednog katalizatora, koji je u stanju pretvoriti u samo jednom radnom toku najpre alkohol delimično u etilen i vodu a zatim ovu mešavnu obrazovanu iz nepretvorenog alkohola, etilena i vode u eter i vodu, što se rezultujući proizvod prečišćava radi konačnog dobijanja tečnosti, obrazovane iz mešavine sastavljene iz vode, alkohola i etera oslobođenog kiseline i sumpornih produkata.

2.) Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što je katalizator složen iz kakve dvogube soli, kao što je na primer kakva stipsa, kakav dvogubi hlorid (magnezija ili kalijuma), iz kakvog nosioca, koji ima katalizujuće dejstvo, kao što je n.pr. oksid aluminiuma, beriliuma, gvožda, hroma, iz kakvog aktivijućeg sredstva, i na primer etil-sulfat srebra.

3.) Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što je katalizator složen iz kakve mešavine soli, kao što su sulfati aluminiuma i alkalnih metala, iz kakvog nosioca koji ima katalitičko dejstvo i kakvog aktivijućeg sredstva.

4.) Postupak po zahtevu 1 i 2, naznačen time, što se aktivijuće sredstvo (etil-sulfat srebra) dodaje u veoma maloj koncentraciji (5%) mešavini drugih sastojaka ka-

talizatora.

5.) Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se alkoholne pare, koje su pretvorjene zagrejane na približno  $200^{\circ}\text{C}$  u zaklonu od vazduha propuštaju preko katalizatora zagrejanog na temperaturu blizu  $200^{\circ}\text{C}$ , i time, što se mešavina dobivenih para alkohola i etera vodi preko bakarnih otpadaka da bi se oslobođila od nečistoća naročito sumpornih, i time, što se mešavina para pušta da kruži kroz kakav deflegmator, a zatim kroz sud za hlađenje, u kojem se pare kondenzuju da bi dale tečnost specifične težine, koja se menja između 0,718 do 0,780 i čija se tačka ključanja menja između  $40^{\circ}$  i  $80^{\circ}$  prema tome da li je esterovanje alkohola više ili manje potpuno.

6.) Gorivna isparljiva tečnost koja je dobivena po postupku po zahtevu 1 do 5, naznačen time, što je obrazovana iz mešavine koja se sastoji iz vode, alkohola i etera, koja je potpuno oslobođena od kiseline i sumpornih produkata, i što ima specifičnu težinu koja se menja između 0,718 do 0,780 i tačku ključanja, koja se menja između  $40^{\circ}$  i  $80^{\circ}$  C, pri čemu ova tečnost sačinjava izvrsnu gorivnu materiju za motore sa unutrašnjim sagorevanjem.

Patenčni zahtev:

Postupak za briketiranje crvene plastične materije, naročito uljica i male g

