

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 23 (3)

IZDAN 1 JUNA 1940

PATENTNI SPIS BR. 15673

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

Postupak za hidratizaciju olefina.

Prijava od 17 novembra 1938.

Važi od 1 marta 1939.

Pravo prvenstva od 17 novembra 1937 (Francuska).

Olefini se mogu na poznati način provesti u odgovarajuće alkohole time, da se apsorbiraju u hidratizirajuće rastopine, najčešće u vodenu toplu rastopinu sumporne kiseline. Naročito su Wibaut i Dickmann (Koninjliske Akademie Van Wetenschappen T. G. Amsterdam, od 24 marta 1923, sv. 26, str. 321) ukazali na mogućnost proizvodnje etilnog alkohola na taj način, da se etilen pušta da struji kroz jedan mali toranj, koji se škropi 65% -tnom na 150 do 160° zagrijanom vodenom rastopinom sumporne kiseline. Na izlazu iz tog tornja odvodi neapsorbirani etilen malu količinu alkoholne i vodene pare sa sobom. Nakon hladenja plina dobije se destilat sa 0,21 g alkohola na 5 kg etilena, koji je pušten u cirkulaciju.

Autori ističu izvanrednu sporost reakcije i iz toga zaključuju da ona nema praktične vrijednosti. Kako izrada alkohola iz olefina iz ekonomskih razloga ima ipak veliko značenje, pravljene su kasnije brojni pokusi u svrhu industrijskog iskorišćenja reakcije prema Wibaut i Dickmannu.

Kao sredstvo za povišenje brzine reakcije najčešće se je izvanredno povisivao pritisak. Tako je bilo predloženo da se tlak povisi na 200—250 at (na pr. francuski patentni spis 729 765) i čak na 700 at (francuski patentni spis 786 687, str. 2, red 80); mana toga postupka je da iziskuje veliki potrošak pumpanja i jako skupe aparature.

Prema drugim prijedlozima treba upotrebljavati znatno koncentriraniju otopinu sumporne kiseline; time se međutim dolazi na područje klasične reakcije po Berthelot-u, pa onda treba u jednom međustepenu hidrolizirati prelazno stvorenu alkilnu sumpornu kiselinu. Nadalje se javljaju nepoželjne sekundarne reakcije, naročito u momentu koncentriranja reakcionog sredstva do na početno stanje. Radi toga postaje to reakciono sredstvo brzo neprikladno za upotrebu, a to je znatan nedostatak, koji također ima za posljedicu visoke troškove proizvodnje tako da primjena postupka ne dolazi praktički u obzir.

Predmet predležecog pronalaska je postupak za hidratizaciju olefina, kao etilena, propilena i drugih, pojedinačno ili u smjesi sa inertnim plinovima, kod normalnog ili nešto povišenog tlaka, a uz upotrebu hidracione tekućine, čije se prvotno stanje neprestano obnavlja u cilju da bi se mogla neograničeno ponovno upotrebljavati.

Postupak prema pronalasku označen je jednom od karakteristika, koje će u slijedećem biti opisane; ove karakteristike mogu se primijeniti pojedinačno ili u raznim mogućim kombinacijama.

Jedna od karakteristika postupka prema pronalasku je ova: Olefinski se plin dovede u dodir sa vrućom hidracionom rastopinom pod takvim okolnostima da je osigurana velika dodirna površina između plina i tekućine; međutim se ne ograniča-

vamo na to da vodimo struju plina kroz mlaz kapljica tekućine kao kod poznatog postupka, nego se izvodi sistematski niz emulziranja plina u tekućini, t. j. emulzira se neupotrebljeni, svježi plin koliko je moguće finije u hidracionalnoj rastopini, koja je prije toga bila emulzirana u dodiru sa plinom, koji je već siromašan olefinom. Ovaj postupak se ponavlja sa tako dobivenom emulzijom i sa nešto manje na olefinu siromašnim plinom, pa se prerada izvodi na isti način sukcesivnim emulgiranjem; pri tom se hidracionalna tekućina postepeno obogaćuje olefinom i odgovarajućim alkoholom, dok plin progresivno postaje siromašniji na olefinu.

Za provedbu ovog postupka mogu poslužiti prikladno u baterije montirane posude za emulziranje, pri čem elementi baterije mogu biti smješteni jedan do drugoga, jedan iznad drugoga itd., a međusobom su tako povezani da hidracionalna rastopina i plin, koji sadrži olefin, cirkuliraju u suprotnoj struji kroz bateriju.

U praksi se svrsishodno postupa na slijedeći način:

Pusti se da hidracionalna tekućina, čiji ćemo sastav dati pobliže kasnije, cirkulira u bateriji kaca, od kojih je svaka providena jednom turbinom; turbina omogućuje da se olefinska atmosfera kace fino emulzira u tekućini, koju ona sadrži. Tako se momentano uspostavi uski kontakt obiju tvari bez upotrebe stranih tvari, kao što je to bilo predlagano u francuskom patentnom spisu 749 951 (str. 2, red 45 i dalje), te bez upotrebe nedjelotvornih umjetnih zahvata, kakve su predlagali neki izumitelji (vidi prije spomenuti francuski patentni spis 786 687, str. 4, red 68 i dalje).

Turbine također imaju i to djelovanje da u svakoj kaci usisavaju tekućinu, koja izlazi preticanjem iz prethodne kace, pa tako osiguravaju cirkulaciju hidracionalne kupke s jednog kraja baterije do drugoga.

U suprotnom smjeru se pušta da struji obrađivani plin, koji sadrži olefin. Ovaj se olefin metodički rastapa i pretvara u alkohol u hidracionalnoj tekućini, koja se prije eventualno zagrije na poželjnu temperaturu.

U suprotnosti sa dosad općenito raširenom predočbom (uporedi na pr. već poznati francuski patentni spis 786 687, str. 3, red 19 i dalje) našlo se da brzina reakcije zavisi u prvom redu o koncentraciji olefina u preradivanom plinu; uistinu je, kod održavanja jedinog uvjeta da se ostvaruje potrebno i dovoljno kretanje, brzina pretvaranja olefina proporcionalna njegovom parcijalnom tlaku u preradivanoj plinskoj smjesi.

Polazeći od toga zakona djelovanja može se jednostavnim matematičkim računom unaprijed odrediti broj kaca, koje su potrebne za pogon, njihovu zapreminu i konačno količinu hidracionalne tekućine, koja procirkulira u satu, ako su poznati slijedeći faktori:

- a) sadržaj olefina u obrađivanom plinu,
- b) brzina strujanja obrađivanog plina,
- c) specifično djelovanje rastvaranja hidracionalne tekućine na čisti olefin i kod atmosferskog pritiska,
- d) stepen izvlačenja olefina, koji se želi postići u odlaznom plinu.

Druga naročitost predležecog pronalaska proizlazi iz otkrića, koje je napravio prijavitelj, da je za uklanjanje sekundarnih reakcija, čija je posljedica smanjenje produkcije ili razaranje hidracionalnog sredstva, potrebno da se stvoreni alkohol što je moguće brže dalje odvodi da bi se spriječilo njegovo sakupljanje u reakcionom sredstvu.

Ova posebnost pronalaska sastoji se u regulisanju količine hidracionalne rastopine na taj način da količina alkohola u tekućini, koja odlazi iz baterije, ne prekoračuje 5%; iznad te vrijednosti nastupaju sporedne reakcije; ova vrijednost varira prema stepenu agresivnosti upotrebljavane hidracionalne rastopine i prema prirodi preradivanog olefina. Brzo odvajanje alkohola omogućuje da se hidracionalna rastopina drži konstantno na maksimumu njezine reakcione sposobnosti.

Bez razrjeđivanja reakcionog sredstva i njegove prethodne hidrolize može se alkohol praktično odvoditi na taj način da se, nakon istjerivanja plinova iz hidracionalne rastopine iz baterije, uvodi ona u jednu kolonu, u kojoj u suprotnoj struji cirkulira neki inertni vrući plin. Najzgodnije je da taj plin struji kroz kolonu velikom brzinom. Nakon što je plin kod dodira sa hidracionalnom tekućinom zasićen parama alkohola, odvodi se u hladionik, gdje se ohladi uz istovremenu kondenzaciju glavne količine vodenastih-alkoholnih para, kojima je bio opterećen. Nakon toga se plin može ponovno uhvatiti, ponovno zagrijati, te dodavanjem svježih pare ponovno osposobiti i natrag odvesti u zatvoreni krug strujanja u donjem dijelu kolone za oduzimanje alkohola itd.

Nakon prolaza kroz kolonu za oduzimanje alkohola može se hidracionalna tekućina natrag voditi u bateriju na primjer usisavanjem, te ponovno upotrebiti za rastapanje i hidratiziranje olefina, koji je sadržan u preradivanom plinu, ako joj se prije toga doda dovoljna količina vode radi kompenziranja one količine, koja je ve-

zana sa olefinom i koja je oduzeta za vrijeme odvajanja alkohola, pa se time postigne prvotna koncentracija. Ovo dodavanje vode obavlja se svrsishodno na glavi same kolone.

Volumen kolone za oduzimanje alkohola i brzina cirkulacije inertnog plina odabrani su tako da se skoro sav alkohol može privesti destilaciji za vrijeme trajanja prolaza hidratacione tekućine kroz kolonu. Kako se kod oduzimanja alkohola ne postigne tačka vrelišta hidratacione tekućine, djelovanje je jako blago i ne javljaju se nikakve sporedne reakcije.

Oduzimanje alkohola može se također provesti uštrcavanjem pregrijane pare u donji dio kolone za oduzimanje alkohola. U ovom se slučaju međutim nešto razrijedi kiselina hidratacione kupke. Ova posljedna se onda koncentrira na pr. u jednoj kaci, koja je slična kacama kakve su predložene za hidrataciju, pa u tom slučaju njezina turbina služi za emulziranje vruće hidratacione tekućine sa jednim inertnim plinom, koji odgovarajućom brzinom struji kroz tekuću masu, da bi iz nje oduzeo toliko vode koliko je potrebno da se procenat kiseline u njoj svede na takvu mjeru, koja bi je osposobila za ponovnu hidrataciju olefina u apsorpcionoj bateriji.

Kao inertni plinovi nosači alkohola u potrebe se najbolje oni, koji se malo tope u vodi i prema tome i u upotrebljavanoj hidratacionoj tekućini, te ujedno takvi, koji su najprikladniji za izmjenu topline. S toga gledišta dolazi naročito u obzir vodik; ali se također mogu upotrebiti dušik, metan ili inertni plinovi, koji prate hidratizirani olefin, i to pojedinačno ili u smjesi.

Kod pridržavanja gore spomenutih uputa može se kontinuirano i vrlo izdašno proizvoditi alkohol iz odgovarajućih olefina, ako se primijeni i smanjena količina hidratacionog sredstva, koje se neprestano regenerira, te u brzom optoku struji suptorno prerađivanom plinu.

I ako je produkcija jedne određene aparature već zadovoljavajuća kod atmosferskog pritiska, može se brzina rada još povisiti, ako se nešto povisi tlak u aparaturi. U praksi je ipak zgodno da se ne prekoračuje znatno tlak od 20—25 at, jer se time pretjerano povisuje cijena aparature.

Što se tiče hidratacione tekućine, zadovoljava prema pronalasku 50—85% -tna sumporna kiselina, pri čem se koncentracija ravna prema temperaturi reakcije i olefinu, koji se podvrgava hidratizaciji. Ipak je najbolje da se upotrebi otopinu sumporne kiseline, koja sadrži rastopljene sulfate i bisulfate.

Za postupak predležecog pronalaska dolaze ovake hidratacione tekućine u obzir naročito radi toga, što one omogućuju brže odstranjivanje alkohola upuhivanjem inertnog plina u vruću tekućinu. Našlo se da vodenaste otopine sumporne kiseline, koje osim toga sadrže soli, blaže djeluju na olefine, koji se lako polimeriziraju ili naginju porednim reakcijama.

Ovako određenim otopinama sumporne kiseline mogu se, a da se ne izade iz okvira pronalaska, dodati izvjesne organske sulfonske kiseline kao benzol sulfonsku kiselinu, koje primijenjene u ispravnim količinama vrijede kao odlične reagensije za hidratizaciju, nadalje neki katalizatori, soli srebra, bakra, žive itd.

Radi boljeg razumijevanja praktične izvedbe pronalaska daćemo primjere izvedbe, koje ćemo opisati na temelju nacрта, koji opet sami služe samo kao primjeri.

Sl. 1 je općenita shema.

Sl. 2 je detaljnija shema aparature.

Sl. 3 prikazuje oblik izvedbe baterije posuda prema sl. 2.

Primjer 1:

Obrada plinske smjese iz 40% propilena i 60% propana u svrhu dobivanja izopropanola.

Množina od 50 m³ plina na sat uvodi se u bateriju od 9 kaca 1, 2 ... 9, od kojih svaka ima korisnu zapreminu od 500 litara (sl. 2). Plin se uvodi kroz cijev 10 u kacu 9, struji od kace do kace i izlazi kroz cijev 11, koja je providena regulacionim ventilom 12. Svaka je kaca snabdjevena jednom turbinom 13, koja je tako konstruirana da omogućuje potpuno emulziranje tekućine sa plinom, koji ispunjava zračni prostor kace.

Na lijevom kraju baterije pušta se u kacu 1 kroz cijev 14, koja je providena pipcem 15, prethodno na 100° zagrijana 60% -tna sumporna kiselina i to brzinom od 1100 litara na sat. Svaki kilogram ove rastopine može da rastvori 16 litara propilena na sat, ako se emulzira u atmosferi čistog propilena kod normalnog tlaka. Kako u predležecem slučaju plin, koji cirkulira u bateriji, sadrži 40% ili manje propilena, to je djelovanje hidratacione tekućine u odgovarajućem omjeru manje; međutim je ono dovoljno da na sat rastvori 18,5 m³ propilena u bateriji.

Kroz cijev 11 odvodi se 31,5 m³ plina, koji tada sadrži još samo 5% propilena.

Sumporna kiselina, koja cirkulira pretjecanjem iz kace u kacu uslijed upojnog djelovanja pojedinih turbina, ostavlja ko-

načno kacu 9 sa približno 3% rastvorenog izopropanola. Nakon isplinjavanja u posudi 16 prispjeva ona u kolonu 17 za oduzimanje alkohola, u kojoj kruži u suprotnoj struji prema vrućem vodik, čija je svrha da preuzme alkohol. Ventilator 18 održava vodik u kretanju u jednom zatvorenom kružnom toku. Uslijed uskog kontakta sa tekućinom kolone, čija se temperatura održava tako na 100°, opteretiti se vodik hidroalkoholnim parama. Posuda 19 za zadržavanje pjene uhvati čestice hidracione rastopine, koje struja plina mehanički povlači sa sobom. Zatim plin prispjeva u 20, gdje se kondenziraju vodenaste alkoholne pare, a odatle prolazi kroz zagrijač 21, nakon čega mu se eventualno kroz cijev 22 doda svježja para, da bi se spriječilo preveliko isparivanje vode u koloni 17 za oduzimanje alkohola, koja se inače redovno teško može zagrijavati; ovako osposobljeni inertni plin vraća se konačno natrag u kolonu 17 da bi neprekidno nastavio svoj kružni tok.

U donjem dijelu kondenzatora 20, u međuposudi 23 sabrani destilat uvodi se u srednji odio rektifikacione kolone 24, iz čijeg se gornjeg dijela kod 25 odvodi koncentrisani izopropanol brzinom od 62 litra na sat, računato prema čistom alkoholu.

Hidraciona rastopina, koja otječe iz donjeg dijela kolone 17 za oduzimanje alkohola, sadrži manje od 0,5% alkohola. Koncentracija njezine sumporne kiseline reguliše se eventualno ili dodavanjem kipuće vode iz podnožja rektifikacione kolone 24 ili nasuprot tome pojačavanjem prostrujivanja i zagrijavanja inertnog plina. Za zagrijavanje reakcionog sredstva na zahtjevanu temperaturu predviđene su u kacamata baterije, te u posudi za isplinjavanje 16, a ako je potrebno i u samoj koloni 17 spirale za grijanje, koje nisu nacrtane. Tako se ponovno uspostavlja prvotno stanje hidracione tekućine, pa se ona može upotrebljavati dugo vremena; ne javljaju se namime nikakve sporedne reakcije, a osim toga se nije moglo ustanoviti stvaranje plina sumporne kiseline. To dokazuje da sumporna kiselina ne djeluje kao oksidaciono sredstvo, što je inače bio slučaj kod većine ostalih postupaka.

Primjer 2:

Namjesto odvojenih kaca prema primjeru 1 upotrebljavaju se u ovom primjeru međusobno swarene kace odn. takve kace, koje su dobivene zgodnom podjelom jedne posude, što olakšava njihovu konstrukciju (vidi sl. 3).

Postupa se na slijedeći način: Treba na

sat preraditi toliko propilena u izopropilni alkohol, koliko je u 100 m³ smjese iz propilena i propana sa 20% olefina sadržano; odlazni plinovi mogu da sadrže 5% propilena.

Radi se pod tlakom od 10 at. sa 65% sumpornom kiselinom kod 50° i za to se upotrebljava baterija iz 5 kaca sa po 500 kg hidracione tekućine. Na sat nastaje 37 kg izopropanola; cirkulacija kiseline u bateriji upravlja se tako da kiselina na izlasku sadrži 3% izopropanola.

Primjer 3:

Preradivanje smjese sa 75% etilena i 25% etana.

Tlak iznosi 25 at. hidraciona kupka ima temperaturu od 130° i sadrži:

1 težinski dio 80 %-tne sumporne kiseline,

1 težinski dio kalijeva bisulfata.

Brzina rastvaranja etilena u toj smjesi iznosi na sat 40 m³ po toni tekućine.

Hidraciona baterija obuhvata 7 elemenata sa po 800 kg hidracione rastopine, čija brzina cirkulacije iznosi 4950 kg na sat. Oduzimanje alkohola sa etanom daje destilat od 13° Gay-Lussaca; tako se dobije 150 kg etilnog alkohola na sat.

Bez upotrebe kalijeva bisulfata u hidracionoj kupki iznosi titer destilata samo 6° do 7° Gay-Lussaca.

Opisana aparatura može se modificirati a da se time ne izade iz okvira pronalaska; naročito se mogu upotrebiti takvi elementi baterije, čija se zapremnina od jednog kraja do drugog smanjuje.

Takoder se može upotrebiti više grupa kaca (odijeljenih ili međusobno spojenih kao na sl. 3), pri čem je osiguran redosljed kontakta između hidracione tekućine i olefina unutar svake pojedine grupe ili između različitih grupa, koje su ovako sastavljene.

Između pojedinih odjeljaka aparature mogu se uključiti naprave za ponovno dobivanje topline, a da se time takoder ne ostavi okvir pronalaska. Tako se mogu kalorije para, koje ostavljaju kolonu 17 za oduzimanje alkohola, upotrebiti na primjer za predgrijavanje plina, koji se puše kroz ventilator, ili još za grijanje rektifikacione kolone 24.

Patentni zahtjevi:

1. Postupak za hidratizaciju čistih olefina ili olefina u smjesi sa inertnim plinovima, naznačen time, što se preradivani plin što je moguće finije emulgira u hidracionoj rastopini, najbolje tako da se sistematski podvrgne nizu uzastopnih e-

mulgiranja na taj način da se postepeno s tim operacijama obogaćuje hidrataciona rastopina progresivno s alkoholom, koji nastaje hidratacijom plina, dok izlazni plin postaje postepeno sve siromašniji olefinom.

2. Postupak po zahtjevu 1, naznačen time, što se emulgira u bateriji iz niza među sobom spojenih kasa, od kojih svaka ima turbinu ili napravu sličnog djelovanja, što služi za fino emulgiranje plina u tekućini a osim toga može da izazove ili da olakša pretakanje tekućine iz jedne kase u drugu.

3. Postupak po zahtjevu 1—2, naznačen time, što se brzina strujanja tekućine kroz bateriju reguliše tako, da količina u hidratacionoj tekućini stvorenog alkohola ne prekorači graničnu vrijednost, iznad koje se smanjuje hidrataciono djelovanje tekućine i nastaju sekundarne reakcije.

4. Postupak po zahtjevu 1—3, naznačen time, što se alkohol izdvaja iz rastopine njegova postanka neposredno nakon postupka absorpcije olefina pomoću hidratacione rastopine, i to najbolje oduzimanjem pomoću nekog inertnog plina pod takvim uslovima temperature i tlaka da rastopina još ne ključa.

5. Postupak po zahtjevu 1—4, naznačen time, što se od alkohola odjeljuje voda, koja je istovremeno povučena pomoću inertnog plina prema zahtjevu 4, pa se ona djelomično upotrebi za ponovno uspostavljanje prvotne koncentracije hidratacione rastopine, koja se onda može ponovno upotrebiti za absorpciju novih količina olefina.

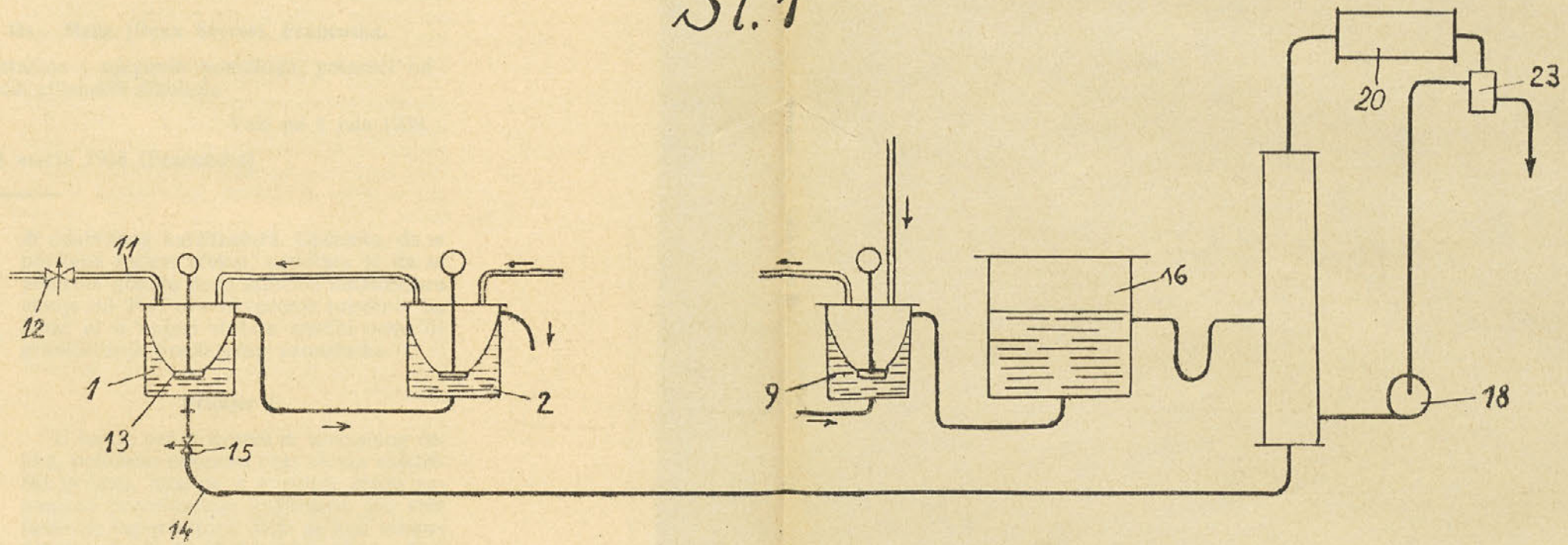
6. Postupak po zahtjevu 1—5, naznačen time, što se nakon odjeljivanja alkohola i povučene vode inertni plin ponovno uhvati, ponovno zagrije i svrsishodno pomiješa sa dovoljnom količinom vodene pare da bi se osposobio za preuzimanje daljnjih količina alkohola.

7. Postupak po zahtjevu 1—6, naznačen time, što se kao sredstvo za oduzimanje alkohola upotrebljava neki laki, u vodi malo topivi inertni plin, najbolje vodik.

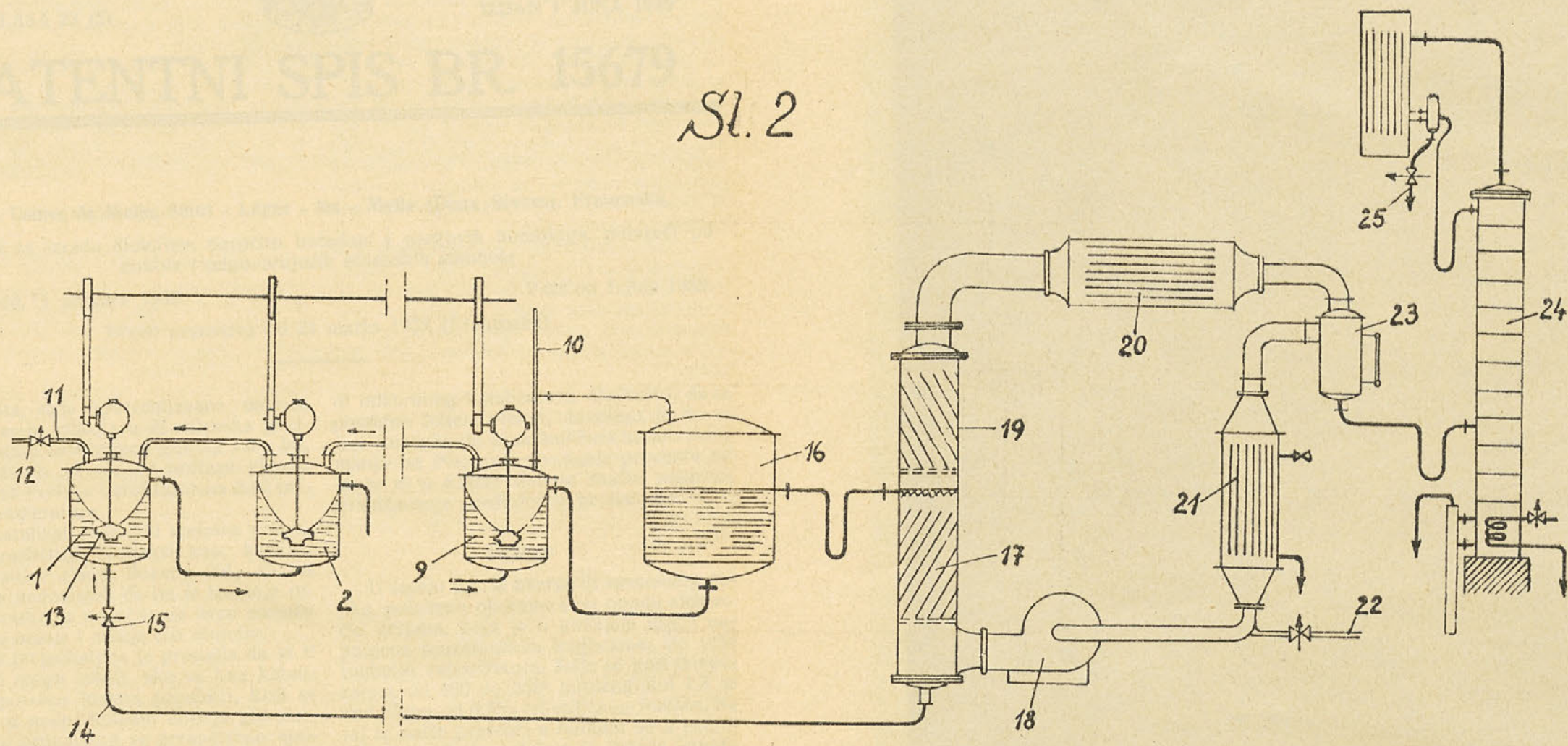
8. Postupak po zahtjevu 1—7, naznačen time, što se kao hidrataciona rastopina upotrebljava vodeni rastvor sumporne kiseline sa dodatkom lako topivih soli, kao sulfata ili bisulfata.

9. Postupak po zahtjevu 1—8, naznačen tim, što se operacije izvode u cijelosti ili djelomično kod umjerenog tlaka, koji ne prekoračuje znatno 25 atmosfera.

Sl. 1



Sl. 2



S.3

