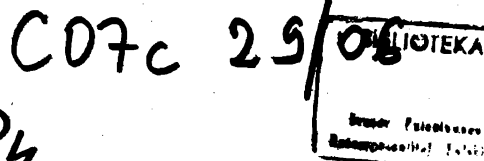


URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 33432

Kl 12 o, 5/02

Les Usines de Melle
(Melle, Deux - Sèvres, Francja)

Sposób uwadniania gazowych związków olefinowych

Zgłoszono 5 października 1938 r.

Udzielono 15 kwietnia 1948 r.

Pierwszeństwo: 17 listopada 1937 r. (Francja).

Znany jest sposób bezpośredniej przemiany związków olefinowych w alkohole o tej samej liczbie atomów węgla w częścieczce przez absorpcję związków tych w roztworach uwadniających, składających się zazwyczaj z gorących wodnych roztworów kwasu siarkowego.

W szczególności Wibaut i Dickmann (Koninklijke Akademie Van Wetenschappen T. C. Amsterdam, 24 marca 1923, tom 26, str. 321) wykazali, że można wytworzyć alkohol etylowy przepuszczając etylen przez wieżę zraszaną wodnym roztworem kwasu siarkowego, zawierającym 65% H_2SO_4 i utrzymywanym w temperaturze $150^{\circ} - 160^{\circ} C$. Nie pochłonięty ety-

len, uchodzący z wieży, unosi ze sobą małą ilość par alkoholu i wody. Po ochłodzeniu gazu uzyskuje się 0,21 g alkoholu na 5 litrów etylenu wprowadzonego w obieg.

Podkreślając niezmiernie powolny przebieg tej reakcji autorzy wyprowadzają wniosek, że nie posiada ona wartości praktycznej.

Ponieważ jednak ze względów gospodarczych wytwarzanie alkoholi ze związków olefinowych ma bardzo wielkie znaczenie, usiłowano często zastosować w przemyśle reakcję Wibauta i Dickmanna.

Aby zwiększyć szybkość reakcji, większość autorów posilkowała się bardzo znacznie zwiększonym ciśnieniem; tak np

proponowano stosowanie ciśnień dochodzących do 200 — 250 kg/cm² (patent francuski nr 729765) a nawet 700 kg/cm² (patent francuski nr 786687). Sposoby takie mają tę niedogodność, że wymagają wielkich kosztów pompowania i bardzo drogiej aparatury.

Proponowano również stosowanie roztworów kwasu siarkowego o znacznie większym stężeniu, to znaczy powrót do klasycznej reakcji Berthelota, wymagającej dodatkowej pośredniej operacji w celu przeprowadzenia hydrolizy przejściowo powstających kwasów alkylosiarkowych. Przeszkodą, na którą się tu natrafia, są w pierwszym rzędzie reakcje wtórne, zachodzące zwłaszcza przy stężeniu odczynnika do stanu pierwotnego. Odczynnik staje się niezdalny do użytku, co jest poważną stratą i prowadzi również do kosztów własnych, których wysokość uniemożliwia zastosowanie tego sposobu.

Przedmiotem wynalazku jest sposób umożliwiający uwadnianie związków olefinowych takich jak np. etylen, lub propylen, samych lub w mieszaninie z gazami obojętnymi pod ciśnieniem atmosferycznym lub niewiele zwiększonym i przy posługiwaniu się roztworem uwadniającym, który się stale doprowadza do stanu pierwotnego, tak że można go nieograniczenie używać na nowo.

Sposobem według wynalazku doprowadza się w sposób ciągły do wzajemnego stykania się gaz zawierający związek olefinowy i gorący roztwór uwadniający w warunkach zapewniających dużą powierzchnię zetknięcia się gazu z cieczą, lecz zamiast zadowolić się przepuszczeniem strumienia gazu przez deszcz cieczy, jak w sposobie znanym, wykonuje się cały szereg zabiegów emulgowania gazu w cieczy. Gaz świeży emulguje się w roztworze uwadniającym, w którym uprzednio był emulgowany gaz uboższy w związki olefinowe, następnie w roztworze, w którym

emulgowano gaz jeszcze uboższy, i tak dalej aż dochodzi się do czystego roztworu uwadniającego. W ten sposób wzbogaca się stopniowo roztwór uwadniający w związek olefinowy i alkohol o tejże liczbie atomów węgla a uwalnia stopniowo gaz od związku olefinowego.

Do wykonywania tej części procesu można użyć baterii odpowiednich naczyń do emulgowania, które mogą np. stać obok siebie lub być zestawione w kolumnie i są połączone w ten sposób, że roztwór uwadniający i gaz olefinowy przepływają przez baterię w przeciwnym kierunku.

W praktyce korzystnie jest wprowadzić w obieg ciecz uwadniającą, której skład będzie określony poniżej, przez baterię kadzi, z których każda jest zaopatrzona w mieszadło turbinowe, umożliwiające należyte emulgowanie gazowego związku olefinowego, tworzącego atmosferę kadzi, w cieczy w niej zawartej. W ten sposób osiąga się natychmiastowe ściśle stykanie się cieczy i gazu bez dodawania substancji obcych, jak to zaleca patent francuski nr 749951, oraz bez uciekania się do sztucznych a mało skutecznych środków zalecanych przez patent francuski nr 786687.

Mieszadła turbinowe działają równocześnie w ten sposób, że do każdej kadzi zasyają ciecz odpływającą przez przelew z kadzi poprzedniej, zapewniając tym krążenie kąpieli uwadniającej z jednego końca baterii do drugiego.

W przeciwnym kierunku odbywa się krążenie gazu zawierającego przerabiany związek olefinowy, który jest stopniowo rozpuszczany i przeprowadzany w alkohol w cieczy uwadniającej, ogrzanej uprzednio do wymaganej temperatury.

W przeciwieństwie do panujących ogólnie dotychczas poglądów (patent francuski nr 786687), stwierdzono, że szybkość reakcji zależy ściśle od stężenia związku olefinowego w gazie przerabianym, innymi słowy, jeżeli zapewni się potrzebne i do-

stateczne mieszanie, to szybkość przemiany związku olefinowego jest proporcjonalna do jego ciśnienia cząstkowego w przerabianej mieszaninie gazowej.

Opierając się na tym prawie działania można prostym rachunkiem wyliczyć z góry liczbę potrzebnych kadzi, ich objętość i wreszcie zapotrzebowanie godzinne cieczy uwadniającej w obiegu gdy się zna następujące dane:

- a) procentową zawartość związku olefinowego w gazie przerabianym,
- b) wielkość przepływu gazu przerabianego,
- c) rozpuszczalność czystego związku olefinowego w roztworze uwadniającym pod ciśnieniem atmosferycznym,
- d) zamierzony stopień wyczerpania związku olefinowego, to jest jego zawartość w gazie odlotowym.

Inna cecha wynalazku wynika z wykrytego faktu, że dla uniknięcia reakcji wtórnych, prowadzących ostatecznie do strat w wydajności lub do zepsucia odczynnika uwadniającego, należy możliwie jak najprędzej odpędzać utworzony alkohol, aby zapobiec jego gromadzeniu się w odczynniku.

Ta cecha wynalazku polega na takim regulowaniu przepływu roztworu uwadniającego, aby procentowa zawartość alkoholu w cieczy opuszczającej baterię nie przekraczała 5%. Powyżej tego stężenia granicznego pojawiają się bowiem reakcje wtórne; jest ono zresztą zmienne w zależności od stopnia reaktywności roztworu uwadniającego oraz rodzaju przerabianych związków olefinowych. Szybkie usuwanie alkoholu pozwala zatem na zachowywanie cieczy uwadniającej w stanie maksymalnej reaktywności.

Usuwanie alkoholu można w praktyce przeprowadzać bez konieczności rozcieńczania odczynnika, jak również bez zastosowania uprzedniej hydrolizy w ten sposób, że roztwór uwadniający opuszczający ba-

terię wprowadza się np. do kolumny, przez którą w przeciwnym kierunku przepływa gorący gaz obojętny. Jest rzeczą korzystną przepędzać ten gaz przez kolumnę z dużą szybkością. Gdy się gaz nasyci parami alkoholowymi w zetknięciu z cieczą uwadniającą, przepuszcza się go przez chłodnicę, w której większość par wodnoalkoholowych, którymi się gaz nasycił poprzednio, ulega skropleniu. Stąd gaz można odprowadzić, podgrzać na nowo i wprowadzić go ponownie od dołu do kolumny do odpędzania alkoholu.

Po przejściu roztworu uwadniającego przez kolumnę do odpędzania alkoholu, można go z powrotem skierować do baterii kadzi np. przez zasysanie i użyć na nowo do rozpuszczania i uwadniania związku olefinowego, dodawszy do niego uprzednio pewną odpowiednią ilość wody zarówno w celu uzupełnienia tej, która została przyłączona do związku olefinowego, jak i tej, która wyparowała przy odpędzaniu alkoholu. Korzystną jest rzeczą wykonywać to dodawanie wody u góry kolumny do odpędzania alkoholu.

Objętość kolumny do odpędzania alkoholu oraz szybkość obiegu gorącego gazu obojętnego są dobierane tak, żeby prawie cała ilość alkoholu mogła być zabrana z cieczy uwadniającej w czasie jej przejścia przez kolumnę. W ten sposób dokonuje się odpędzenia alkoholu bez dochodzenia do temperatury wrzenia cieczy uwadniającej. Operacja ta jest bardzo łatwa i nie zachodzą przy niej reakcje wtórne.

Odpędzanie alkoholu można także dokonywać przez wpuszczanie przegrzanej pary u podstawy kolumny do odpędzania alkoholu. W tym przypadku jednak następuje nieznaczne rozcieńczenie kwasu kąpieli uwadniającej. Podgręszcza się ją więc np. w takiej kadzi, jak stosowana do uwadniania, której mieszadło turbinowe ma tym razem za zadanie emulgowanie w gorącej

cieczy uwadniającej gazu obojętnego, wdmuchiwanego z odpowiednią szybkością do roztworu, z którego ma on zabrać taką ilość wody, aby stężenie roztworu doprowadzone zostało z powrotem do wartości pierwotnej.

Jako gazy obojętne, służące do odpędzania alkoholu, stosuje się najlepiej gazy mało rozpuszczalne w wodzie, a więc i w stosowanych roztworach uwadniających, a równocześnie takie, jakie są najkorzystniejsze pod względem wymiany ciepła. Z tego względu wybór wodoru jest szczególnie godny polecenia, ale można również zastosować azot, metan lub też gazy obojętne, towarzyszące uwadnianemu związkowi olefinowemu i to osobno lub w mieszaninie.

W ten sposób według wynalazku można wytwarzać w sposób ciągły z dużą wydajnością alkohole z odpowiednich związków olefinowych używając do tego tylko małej ilości odczynnika uwadniającego, który jest stale regenerowany i krąży z dużą prędkością w przeciwnym kierunku do gazu przerabianego.

Chociaż już przy ciśnieniu atmosferycznym uzyskuje się zadowalającą produkcję, to jednak można jeszcze bardziej zwiększyć szybkość przeróbki podnosząc nieco ciśnienie panujące w aparaturze. W praktyce zaleca się jednak nie przekraczać zbyt wysokiego ciśnienia 20 — 25 kg/cm², aby nie podrażać nadmiernie aparatury.

Co do cieczy uwadniającej, to aczkolwiek w myśl wynalazku można zadowolić się użyciem roztworów wodnych kwasu siarkowego o zawartości 50 — 85% H₂SO₄, przy czym stężenie roztworów powinno się regulować w zależności zarówno od obranej temperatury reakcyjnej, jak i rodzaju uwadnianego związku olefinowego lepiej jest jednak stosować roztwory kwasu siarkowego, zawierające rozpuszczone siarczany obojętne lub kwaśne. Korzyść stosowania takich roztworów uwadniających pole-

ga na tym, że umożliwiają one pędzenie alkoholu przy wdmuchiwaniu gazu obojętnego do gorącego roztworu. Poza tym stwierdzono, że wodne roztwory kwasu siarkowego z dodatkiem takich soli działają łagodniej na wrażliwe związki olefinowe, skłonne do polimeryzacji lub reakcji wtórnych.

Można również dodawać do powyżej określonych roztworów kwasu siarkowego niektórych organicznych kwasów sulfonowych, np. kwasu benzenosulfonowego, które słusznie uchodzą za doskonałe odczynniki uwadniające, jak również i niektórych katalizatorów, np. soli srebra miedzi lub rtęci.

Sposób według wynalazku jest objaśniony poniżej w kilku przykładach, przy czym na rysunku fig. 1 przedstawia schemat aparatury, a fig. 2 — odmianę wykonania baterii kadzi podanej na fig. 1.

Przykład 1. W aparaturze przedstawionej na fig. 1 przerabia się gaz składający się z 40% propylenu i 60% propanu na izopropanol.

Gaz ten przepuszcza się w ilości 50 m³ na godzinę przez baterię dziewięciu kadzi 1, 2 9, z których każda ma pojemność użyteczną 500 l. Gaz doprowadzany przewodem rurowym 10 do kadzi 9 przechodzi dalej z kadzi do kadzi i uchodzi przewodem rurowym 11 z zaworem regulacyjnym 12. Każda kadź posiada mieszadło turbinowe 13, którego budowa pozwala na doskonałe zemulgowanie w cieczy gazu tworzącego atmosferę kadzi.

Do kadzi 1 doprowadza się przewodem rurowym 14 z kurkiem regulacyjnym 15 roztwór kwasu siarkowego zawierający 60% H₂SO₄ i ogrzany uprzednio do temperatury 160⁰ C. Roztworu kwasu doprowadza się 1100 l na godzinę. Kilogram tego roztworu może rozpuścić 16 l propylenu na godzinę, gdy się w nim silnie zemulguje czysty propylen pod zwykłym ciśnieniem. Ponieważ w tym przypadku stężenie pro-

pylenu w gazie krążącym wynosi 40% lub mniej, przeto działanie cieczy uwadniającej jest odpowiednio osłabione, wystarcza jednak jeszcze aby rozpuścić w baterii ogółem 18,5 m³ propylenu na godzinę.

Przewodem 11 uchodzi na godzinę 31,5 m³ gazu, który zawiera co najwyżej 5% propylenu.

Kwas siarkowy, przepływający przelewami dzięki działaniu ssącemu mieszadeł w każdej kadzi, odpływa z kadzi 9 zawierając około 3% izopropanolu. Po oddzieleniu gazów w kadzi 16 prowadzi się go do kolumny do odpędzania alkoholu 17, w której spływa on w przeciwnym kierunku względem gorącego wodoru, którego zadaniem jest wypędzenie alkoholu. Wodór, poruszany wentylatorem 18 w obiegu zamkniętym, wchodzi w ścisłe zetknięcie się z cieczą w kolumnie i nasycza się parami wodnoalkoholowymi. Temperaturę kolumny utrzymuje się na wysokości 100° C. Rozbijacz piany 19 zatrzymuje cząsteczki cieczy uwadniającej porwane mechanicznie strumieniem gazu. Gaz prowadzi się następnie do naczynia 20, w którym pary wodnoalkoholowe się skraplają, po czym przechodzi on przez podgrzewacz 21. Po ewentualnym dodaniu świeżej pary przez przewód rurowy 22, w celu uniknięcia zbyt wielkiego odparowania wody w kolumnie do odpędzania alkoholu 17, gaz obojętny wprowadza się ponownie do kolumny 17, powtarzając stale ten obieg.

Destylat, zbierający się w odbieralniku 23, odpływa do środkowej części kolumny rektyfikacyjnej 24, na której szczycie w miejscu 25 odbiera się stężony izopropanol w ilości 62 litrów na godzinę, przeliczając na czysty alkohol.

Roztwór uwadniający, odpływający u dołu z kolumny 17 do odpędzania alkoholu, zawiera mniej niż 0,5% alkoholu. W razie potrzeby koryguje się w nim stężenie kwasu siarkowego bądź dodając wrzącej wody z podstawy kolumny rektyfikacyjnej 24,

bądź wzmacniając wdmuchiwanie i ogrzewanie krążącego gazu obojętnego. Ogrzewanie odczynnika do wymaganej temperatury jest zapewnione przy pomocy węzownic umieszczonych zarówno w kadziach baterii, jak i w kadzi do odgazowywania 16, a w razie potrzeby w samej kolumnie 17. W ten sposób doprowadza się roztwór uwadniający do jego stanu pierwotnego. Może on służyć długi czas, ponieważ nie zachodzi w nim żadna reakcja wtórna, a w szczególności nie powstaje w nim dwutlenek siarki, co jest dowodem, że kwas siarkowy nie działa jako substancja utleniająca, w przeciwieństwie do tego, co zachodzi najczęściej w przeważnej liczbie innych sposobów uwadniania związków olefinowych.

Przykład II. Według tego przykładu zamiast oddzielnych kadzi jak w przykładzie I stosuje się kadzie spojone ze sobą lub powstałe wskutek umieszczenia odpowiednich przegród w większej kadzi, co ułatwia ich budowę (fig. 2).

W aparaturze takiej przerabia się na alkohol izopropylowy mieszaninę propanowopropylenową o zawartości 20% związku olefinowego, przy czym dopuszczalne jest pozostawienie w gazie 5% propylenu niewyżyskanego.

Przez aparaturę przepuszcza się 100 m³ gazu na godzinę. Pracuje się pod ciśnieniem 10 kg/cm² z 65% kwasem siarkowym w temperaturze 50° C. Do tego celu używa się baterii pięciu kadzi, z których każda zawiera 500 kg kąpieli uwadniającej. Otrzymuje się 37 kg izopropanolu na godzinę, a krążenie kwasu w baterii reguluje się w ten sposób, aby w wychodzącym kwasie stężenie izopropanolu wynosiło 3%.

Przykład III. Przeróbce poddaje się mieszaninę gazową, zawierającą 75% etylenu i 25% etanu. Pracuje się pod ciśnieniem 25 kg/cm² używając kąpieli uwadniającej o temperaturze 130° C, zawierającej 1 część wagową 80% kwasu siarkowego.

1 część wagową kwaśnego siarczanu potasu.

Szybkość rozpuszczania się etylenu w takiej mieszaninie wynosi 40 m³ w tonnie ka-
pieli na godzinę.

Bateria uwadniająca składa się z siedmiu jednostek, każda o pojemności 800 kg roztworu uwadniającego, który krąży w ilości 4950 kg na godzinę. Odpędzanie alkoholu, wykonywane przy pomocy etanu, daje roztwór alkoholu o 13% objętościowych. W ten sposób wytwarza się 150 kg alkoholu etylowego na godzinę.

Bez użycia kwaśnego siarczanu potasowego w roztworze uwadniającym stężenie destylatu wynosi 1 — 7% objętościowych.

Do opisanej aparatury można wprowadzić też pewne zmiany w szczególności zastosować baterię jednostek o pojemności zmniejszającej się od jednego końca baterii do drugiego. Można również zastosować kilka grup kadzi (oddzielnych lub złączonych jak na fig. 2).

W aparaturze można też wprowadzić szereg ulepszeń w celu poprawy gospodarki cieplnej, np. ciepło zawarte w parach uchodzących z kolumny do odpędzania alkoholu 17 można zużyć do ogrzewania wdmuchiwanym przez wentylator gazów albo do ogrzewania kolumny rektyfikacyjnej 24.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób uwadniania gazowych związków olefinowych, czystych lub zmieszanych z gazami obojętnymi, znamieny tym, że emulguje się możliwie najsubtelniej przerabiany gaz w roztworze uwadniającym, najlepiej przeprowadzając szereg kolejnych zabiegów emulgowania w roztworze uwadniającym, przepuszczanym w przeciwnym kierunku do strumienia gazu.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że zabiegi emulgowania wykonuje

się w baterii kadzi połączonych ze sobą i posiadających każda mieszadło turbinowe lub inne o podobnym działaniu, służące do subtelnego emulgowania gazów w cieczy, a poza tym mogące służyć do ułatwienia przenoszenia cieczy z jednej kadzi do drugiej.

3. Sposób według zastrz. 2, znamieny tym, że przepływ cieczy przez baterię reguluje się tak, aby zawartość utworzonego alkoholu w roztworze uwadniającym nie przekraczała wartości granicznej, powyżej której daje się stwierdzić ubytek zdolności uwadniania roztworu oraz pojawienie się reakcji wtórnych.
4. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że utworzony alkohol oddziela się od roztworu uwadniającego natychmiast po przeprowadzeniu zabiegu absorpcji związku olefinowego, najlepiej przez wypędzanie go gazem obojętnym w takiej temperaturze i przy takim ciśnieniu, żeby roztwór uwadniający nie został doprowadzony do wrzenia.
5. Sposób według zastrz. 4, znamieny tym, że oddziela się alkohol od wody porwanej równocześnie gazem obojętnym i część jej zużytkowuje na doprowadzanie roztworu uwadniającego do jego stężenia pierwotnego w celu ponownego użycia go do absorpcji nowych ilości związku olefinowego.
6. Sposób według zastrz. 4, 5, znamieny tym, że po wydzieleniu z gazu obojętnego alkoholu i wody gaz ten ogrzewa się z powrotem i po dodaniu ewentualnym pewnej ilości pary wodnej używa go na nowo do wypędzania alkoholu z roztworu uwadniającego.
7. Sposób według zastrz. 4, znamieny tym, że jako środka do wypędzania alkoholu używa się lekkiego i mało rozpuszczalnego w wodzie gazu obojętnego, w szczególności wodoru.

8. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako roztworu uwadniającego używa się wodnego roztworu kwasu siarkowego z dodatkiem soli łatwo rozpuszczalnych, jak siarczany lub kwaśne siarczany.
9. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że wszystkie lub tylko niektóre za-

biegi wykonuje się pod umiarkowanym ciśnieniem nie przekraczającym znacznie 25 kg/cm².

Les Usines de Melle

Zastępca: inż. W. Suchowiak
rzecznik patentowy

Fig. 1.

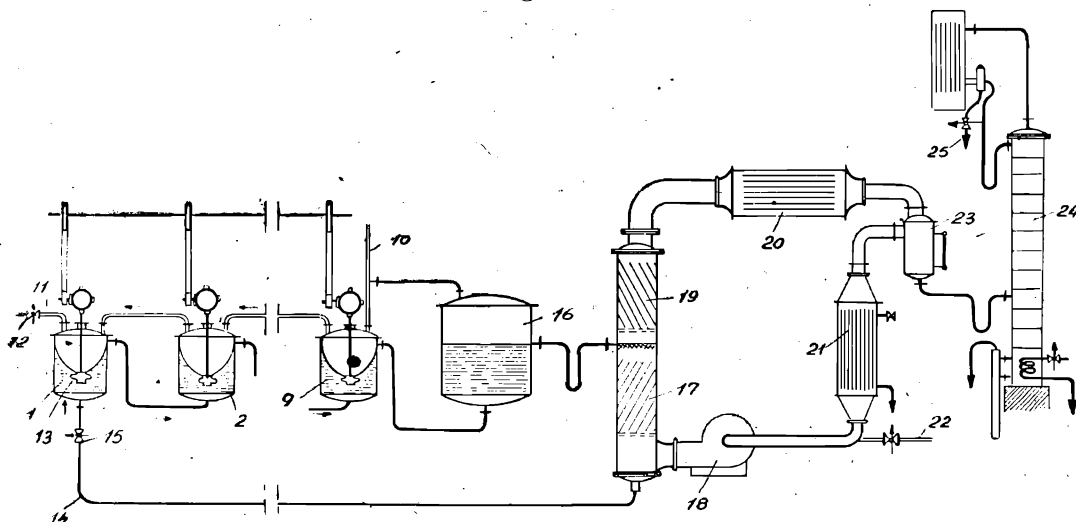


Fig. 2.

