

20 grudnia 1926 r.

URZĄD PATENTOWY



CO7c, 29/04

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

## OPIŚ PATENTOWY

Nr 4213.

Kl. 12 o 5.

Seth Bliss Hunt

(Mount Kisco, New York, Stany Zjednoczone Ameryki).

### **Sposób wytwarzania cieczy kwaśno reagującej alkoholi, estrów i t. p. związków z węglowodorów gazowych.**

Zgłoszono 28 września 1920 r.

Udzielono 13 lutego 1926 r.

Wynalazek ten dotyczy wytwarzania cieczy kwaśno reagującej, alkoholi, estrów i t. p. związków z olefin gazów węglowodorowych, szczególnie zaś z nieprzydatnych gazów, wytworzonych w olejach skalnych (naftach t. zw. „krakowych“, dla wytwarzania gazoliny i innych rafineryjnych operacji, a które zawierają poważną ilość olefin o więcej, niż dwóch atomach węgla, bez nadmiernej ilości dwuolefin i innego wysoce nienasyconego materiału).

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania z tych nieprzydatnych gazów propilenu, butylenu i wyższych olefin w postaci cennych produktów, jak alkohole, estry i t. d., przez użycie łatwo dostępnych i niekosztownych odczynników, które otrzymuje się w szerokiej mierze podczas prze-

biegu procesu i które można znowu zrobić użytecznymi zapomocą środków, będących pod ręką w rafinerji nafty.

Dalszym przedmiotem wynalazku tego jest sposób, według którego etylen z wyżej wspomnianych gazów może być potem odzyskany w postaci alkoholu etylowego, estrów i temu podobnych związków.

Według niniejszego wynalazku gazy, które obrabia się uprzednio w celu usunięcia związków siarki, traktowane są kwasem siarkowym o mocy, odpowiadającej ciężarowi właściwemu niżej 1,84, a wyżej 1,57 (zaleca się 1,8), a reakcja przebiega w warunkach odpowiednich dla wytworzenia cieczy kwaśnej, zawierającej sulfo-pochodne olefin o więcej, niż dwu atomach węgla, która daje się łatwo mieszać z wodą,

kwasami i innymi odczynnikami i która nadaje się do zastąpienia rodnika kwasu siarkowego innymi grupami lub rodnikami, celem dostarczenia cennych produktów, jako to alkohole pierwszorzędowe, estry i temu podobne związki.

Użycie kwasu o ciężarze właściwym 1,84 lub wyższym jest szkodliwe, ze względu na zbyt dużą polimeryzację lub wytwarzanie ciał smolistych i sulfonowanych, zaś kwas o ciężarze właściwym 1,57 lub niższym nie daje rezultatów zadawalających.

Wogóle moc kwasu i temperatura są w odwrotnym stosunku do siebie tak, że gdy moc kwasów zwiększa się, np. w granicach ustanowionych, utrzymywane bywają temperatury niższe i odwrotnie. Temperaturę można regulować zapomocą węzownic chłodzących lub w inny odpowiedni sposób. Wogóle zaleca się utrzymywanie temperatury poniżej 30°C, najlepsze wyniki otrzymano przy temperaturze pomiędzy 10° a 20°C. Wyższe temperatury można stosować, np. temperatury około 40°C przy kwasie odpowiednio rozcieńczonym; dają one dobrą wydajność związków propylowych, chociaż wogóle nieco mniejszą.

Znaleźć, że korzystnym jest zmieszanie z kwasem użytego płynu obojętnego, mającego skłonność do rozpuszczania gazów, jak to np. płynnego oleju węglowodorowego, zasadniczo nierozpuszczalnego w kwasie siarkowym.

Gaz wprowadza się w styczność z nim lub też bywa przepuszczany w postaci pęcherzyków przez kwas lub dokładną mieszaninę oleju skalnego i kwasu, przy ciśnieniu atmosferycznym lub wyższym; przepuszczanie gazu traktowanego służy zarazem do utrzymania składników mieszaniny w ścisłym zetknięciu, chociaż można użyć w tym celu i innych sposobów mieszania.

Olefiny gazowe wchodzi tym sposobem w ścisłe zetknięcie z kwasem siarkowym, a przy zachowaniu warunków opisanych reakcja przebiega w kierunku wytworzenia cieczy kwaśno - reagującej, która zawiera

sulfonowane pochodne olefin. Ciecz kwaśno reagująca jest zasadniczo nierozpuszczalna w użytym materiale węglowodorowym i oddziela się od niego łatwo przez odstanienie i oddzielenie warstwy z powierzchni lub też w inny odpowiedni sposób, jak np. zapomocą wirówki. Przez skuteczne użycie w celu ługowania kwasu, jak np. przez powtarzane lub ciągłe używanie kwaśnej cieczy do traktowania świeżego gazu, otrzymuje się ciecz kwaśno reagującą o ciężarze właściwym, który się zmniejsza od około 1,5 do około 1,2; przyczem ciężar właściwy zmniejsza się odpowiednio do tego, jak wzrasta ilość wyciągniętych olefin.

Alkohole wytwarza się z kwaśnej cieczy przez hydrolizę lub destylację tejże. Nieco materiału oleistego wydziela się zwykle przy rozcieńczaniu cieczy kwaśno reagującej i trzeba go usunąć przed dalszym traktowaniem. Alkohole te są zasadniczo alkoholami drugorzędowymi.

Dla wytworzenia estrów lub materiału estrowego dodaje się kwasy organiczne, jak np. kwas octowy lub sole organiczne, jak np. octan wapniowy do cieczy kwaśno reagującej, a estry oddziela się przez destylację. W celu zapobieżenia regeneracji olefin, polimeryzacji i karbonizacji podczas ogrzewania, zaleca się rozcieńczenie cieczy kwaśno reagujących. Np. jeżeli używa się kwasu siarkowego o ciężarze właściwym 1,8 wówczas dodaje się z korzyścią wody w ilości około jednej piątej do jednej trzeciej ilości kwasu siarkowego.

Etylen, który jest zwykle obecny w gazach o charakterze wskazanym, pozostaje nietknięty przy zachowaniu warunków poprzednio opisanych. Etylen ten można odzyskać przepuszczając gazy, z których propylen i inne wyższe olefiny wyciągnięto, jak to było opisane, przez mocniejszy kwas siarkowy t. j. 100% kwas siarkowy, przyczem zaleca się stosować wyższe temperatury. Aby otrzymać czyste pochodne etylenu, zaleca się usunąć wszelkie ślady propylenu i wyższych olefin, które mogły pozostać po

wykonaniu obróbki wyżej opisanej. Można to wykonać łatwo, przepuszczając gazy przez kwas siarkowy o ciężarze właściwym około 1,8 i przy temperaturze około 50°C lub wyższej, przyczem pozostałe ślady wyższych olefin przemieniają się w nieprzydatną maź.

Wchłonięcie etylenu ułatwia się podobnie przez obecność obojętnego materiału płynnego przy temperaturze obróbki i stosunkowo nieatakowanego przez kwas siarkowy. Wosk parafinowy o punkcie topienia się około 60° do 70° C, stosowano w tym celu z korzyścią, utrzymując wosk w stanie roztopionym. Alkohol etylowy i inne pochodne można otrzymać z siarczanu wodorocetylowego w sposób podobny do powyżej pisanego odnośnie do wyższych pochodnych.

Przykłady następujące podaje się tylko w celu uwidocznienia przebiegu procesu, a wynalazek niniejszy bynajmniej nie ogranicza się niemi.

Około 3 870 l nafty, z której usunięto węglowodory nienasycone działaniem kwasu siarkowego umieszczono w naczyniu zamkniętym i posiadającym mieszadło. Do tego oleju dodano około 225 l kwasu siarkowego o ciężarze właściwym około 1,8. Naftowe gazy i pary z rafinerji nafty, zawierające około 8% węglowodorów nienasyconych, wchłanianych przez zimny kwas siarkowy o ciężarze właściwym 1,8 przepuszczano do naczynia zapomocą rury fajkowej, której wylot sięgał dna. Rura wylotowa z górnej części naczynia przeprowadzała pozostałe gazy do zbiornika gazowego. Traktowany materiał gazowy i parowy ściskano uprzednio do około 11,2 atm, w celu usunięcia dających się zgęścić materiałów.

Naczynie zaopatrzone w chłodnicę węzową, a temperaturę jego zawartości utrzymywano w ten sposób około 15° C podczas całej operacji, przyczem przepuszczanie gazów trwało około 8½ godzin, a przez ten czas mieszanie płynów skuteczniało się

przez działanie mieszadła mechanicznego, jako też wskutek przechodzenia gazu.

Po zamknięciu gazu, zawartości naczynia dano się ustać w ciągu pół godziny, a otrzymany kwaśny wyciąg ściągano z pod oleju, z którym się on nie mieszał. Otrzymano około 405 l kwaśnego wyciągu, które po dodaniu wody destylowano. Otrzymany przekrop składał się z około 162 l wodnego roztworu alkoholi, zawierających około 35% czyli 56,7 l czystych alkoholi i pływającą warstwę około 126 l oleju i alkoholu, zawierających około 60%, czyli 76,05 l czystych alkoholi, dających w wyniku ostatecznym 132,75 l materiału o punkcie wrzenia, który wskazywał, że wytworzone alkohole obejmowały zasadniczo drugorzędowy alkohol propylowy, nieco alkoholi butylowych oraz mniejszych ilości alkoholi wyższych. Pozostały materiał w węzownicy był rozcieńczony kwasem siarkowym z bardzo małą tylko stosunkowo ilością materiału innego niż kwas, który się nie przedestylował z parą pod ciśnieniem atmosferycznym. Wydajność alkoholi dosięgała 59% ilości zużytego do ługowania kwasu siarkowego o ciężarze właściwym 1,8, co spowodowało, że koszt kwasu siarkowego zużytego przy wytwarzaniu alkoholu był bardzo niski. Znaczną część rozcieńczonego kwasu można odzyskać i stężyć go do mocy czyniącej go przydatnym do dalszego użytku.

Gazy, uchodzące z naczynia, określono jako węglowodory nienasycone oraz znaleziono istotne zmniejszenie się nasycenia, przyczem gazy powrotne wykazywały tylko około dwu do trzech % materiału wchłanianego przez kwas siarkowy o ciężarze właściwym 1,8.

W innym przykładzie około 4 500 l oleju skalnego (nafty) takiego, jak wymieniono w pierwszym przykładzie, umieszczono w zamkniętym naczyniu. Do tego oleju dodano około 486 l kwasu siarkowego o ciężarze właściwym 1,8 i w przybliżeniu 2 831,5 m<sup>3</sup> gazu naftowego, zawierającego

około czterech do pięciu % węglowodorów nienasyconych, przepuszczano przezeń w przeciągu mniej więcej ośmiu godzin. Temperaturę utrzymywano przy 17° C za pomocą wężownicy chłodzącej. Po upływie tego czasu dano się ustać płynowi, poczem ściągnięto około 774 l kwaśnego wyciągu. Wyciąg ten kwaśny dodano do ilości mniej więcej 1 800 l wody, i mieszaninę tę destylowano. Surowy destylat składał się z mniej więcej 697,5 l wodnego roztworu alkoholi, zawierających około 20% alkoholi i około 184,5 l warstwy pływającej, zawierającej około 47% alkoholi, co podnosiło całą wydajność do mniej więcej 225 l czystych alkoholi. W tym wypadku nie stosowano żadnego mieszania mechanicznego, gdyż stosunkowo wielka ilość wprowadzonego gazu służyła zarazem do pożądanego mieszania i czyniła mieszanie mechaniczne zbędnym.

Proces ten może się odbywać i w aparatach innego typu, niż zamknięte naczynie powyżej opisane; np. traktowanie gazów kwasem można skutecznie w odpowiedniej wieży lub szeregu wież lub też w innych urządzeniach, przez które użyty kwas (który może mieć domieszkę obojętnego oleju) można puszczać strumieniem naprzeciw gazom węglowodorowym.

#### Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób traktowania gazów, zawierających węglowodory nienasycone, głównie typu olefinowego, z domieszką węglowodorów nasyconych kwasem siarkowym, znamienny tem, że kwas siarkowy jest w stężeniu odpowiadającym ciężarowi właściwemu pomiędzy 1,57 a 1,84, i że reakcja przebiega w odpowiednich warunkach, aby wytworzyć ciecz kwaśno reagującą, zawierającą sulfo pochodne olefin o więcej niż dwóch atomach węgla i odpowiednie do zastąpienia grupy sulfonowej innymi grupami lub rodnikami, w celu dostarczenia cen-

nych produktów, jako to alkohole pierwszorzędowe, estry i temu podobne.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że temperatura nie daje się podnieść ponad 30° C i że utrzymywaną ona bywa raczej między 10 a 20° C.

3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamienny tem, że obróbka skuteczniejsza się w obecności pewnej ilości nieczynnego oleju węglowodorowego, który ma zdolność rozpuszczania tych gazów.

4. Sposób według zastrz. 3, znamienny tem, że kwas i rozpuszczalnik są ze sobą dokładnie mieszane przez poruszanie.

5. Sposób według zastrz. 4, znamienny tem, że gazy tworząc pęcherzyki wodne przechodzą przez kwas i rozpuszczalnik w taki sposób, że otrzymuje się dokładne zmieszanie materiałów ze sobą.

6. Sposób według zastrz. 1—5, znamienny tem, że ciecz reagująca kwaśno jest oddzielana od oleju węglowodorowego.

7. Sposób według zastrz. 1—6, znamienny tem, że gazy traktowane są gazami otrzymanymi przy destylacji nafty.

8. Sposób traktowania cieczy kwaśno reagującej, wytworzonej według zastrz. 1—7, znamienny tem, że dodaje się wody do cieczy kwaśno reagującej.

9. Sposób według zastrz. 8, znamienny tem, że wszelka warstwa oleista, która wydziela się na powierzchni, bywa usuwana.

10. Sposób według zastrz. 8 lub 9, znamienny tem, że ciecz rozcieńczoną destyluje się celem wytworzenia alkoholi.

11. Sposób traktowania cieczy kwaśno reagującej, wytworzonej według zastrz. 1 do 7, znamienny tem, że ciecz kwaśna bywa traktowana kwasem organicznym lub odpowiednią solą kwasu organicznego, w celu wytworzenia estrów lub materiału estrowego.

12. Sposób według zastrz. 11, znamienny tem, że estry są oddzielane zapomocą destylacji.

13. Sposób traktowania gazów po usunięciu propylenu, butylenu i wyższych ole-

fin zapomocą któregokolwiek ze sposobów, podanych w poprzednich zastrz., znamien-ny tem, że etylen bywa pochłaniany przez mocniejszy kwas siarkowy, jako to 100%, a mianowicie przy wyższych temperaturach.

14. Sposób według zastrz. 13, znamien-ny tem, że etylen jest wchłaniany w obec-ności węglowodoru płynnego.

15. Sposób według zastrz. 14, znamien-ny tem, że użyto roztopionej parafiny.

16. Sposób według zastrz. 15, znamien-ny tem, że po wchłonięciu olefin wyższych od etylenu i po wchłonięciu etylenu, gaz przepuszcza się przez kwas siarkowy o ta-kiej mocy i takiej temperaturze, że wszel-kie pozostałe wyższe olefiny bywają wchło-nięte lub spolimeryzowane bez wchłonięcia etylenu.

17. Sposób według zastrz. 16, znamien-ny tem, że kwas siarkowy o ciężarze wła-

ściwym około 1,8, przy temperaturze oko-ło 50° C lub wyżej, stosuje się do usunięcia ostatnich śladów olefin wyższych od ety-lenu.

18. Sposób traktowania gazów, zawie-rających węglowodory nienasycone głów-nie typu olefinowego, zmieszane z nasyc-o-nami węglowodorami, kwasem siarkowym, celem produkcji cieczy kwaśno reagującej, która zawiera sulfonowane pochodne rze-czonych olefin, znamien-ny tem, że stosuje się kwas siarkowy z domieszką płynu obojętnego, działającego rozpuszczająco na gazy, takiego, jak olej parafinowy, pod-czas traktowania nim gazu.

Seth Bliss Hunt.  
Zastępca: I. Myszczyński,  
rzecznik patentowy.