

Warszawa, 1 grudnia 1934 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 20604.

Kl. 12 o, 5/02.

Air Reduction Company Incorporated
(New York, N. Y., Stany Zjednoczone Ameryki).

Sposób wytwarzania alkoholi z węglowodorów nienasyconych.

Zgłoszono 25 czerwca 1932 r.

Udzielono 15 października 1934 r.

Pierwszeństwo: 27 czerwca 1931 r. dla zastrz. 1—6, 8; 1 grudnia 1931 r.
dla zastrz. 7 (Stany Zjednoczone Ameryki).

Wynalazek niniejszy dotyczy wytwarzania alkoholi z węglowodorów nienasyconych, zwłaszcza alkoholu etylowego z etylenu i alkoholu izopropylowego z propylenem.

Znany jest sposób wytwarzania alkoholu etylowego z etylenu przez pochłanianie go zapomocą wysokostężonego kwasu siarkowego, przyczem powstaje siarczan jednoetylowy (kwas etylosiarkowy) lub siarczan dwuetylowy. Siarczan ten rozcieńcza się wodą, poczem alkohol etylowy wydziela się przez destylację, a rozcieńczony kwas siarkowy stęży się ponownie. Przy sposobie tym stosuje się większą liczbę od-

dzielnych zabiegów, przeprowadzanych w rozmaitych urządzeniach. Stężanie kwasu wymaga stosunkowo wielkich kosztów, a równocześnie z alkoholem etylowym wytwarza się wielka ilość eteru, zmniejszająca ilość otrzymywanego alkoholu.

W sposobie według niniejszego wynalazku nie stosuje się wysokostężonego kwasu siarkowego, tak iż stężanie rozcieńczonego kwasu jest zbędne; wytwarzanie alkoholu odbywa się bez przerwy, a ilości tego produktu nie zostają zmniejszone przez powstający eter.

Według wynalazku doprowadza się mieszaninę węglowodorów nienasyconych,

np. etylenu, z odpowiednią ilością pary wodnej do ścisłego zetknięcia się pod wysokim ciśnieniem z pochłaniającym kwasem, zwłaszcza rozcieńczonym kwasem siarkowym, ogrzanym do wysokiej temperatury. Otrzymany alkohol zostaje następnie skroplony wraz z nadmiarem pary.

Sposób ten jest ciągły, jeżeli etylen płynie pod wielkim ciśnieniem w obiegu kołowym, a do niego doprowadza się odpowiednie ilości pary, poczem mieszaninę przeprowadza się przez rozcieńczony kwas siarkowy, ogrzany do wysokiej temperatury. Alkohol i nadmiar pary wodnej zostają skroplone przy utrzymaniu wielkiej ich prężności, podczas gdy nadmiar etylenu wraz ze świeżymi ilościami tego materiału i pary płynie dalej w obiegu kołowym.

Stężenie stosowanego kwasu siarkowego wynosi np. $15 - 70\%$. Etylen miesza się z kwasem, tworząc siarczan etylowy, tak iż w następstwie kwas zawiera domieszkę siarczanu etylowego. Stężenie kwasu zostaje utrzymane na stałej wysokości dzięki odpowiednim ilościom etylenu i pary, doprowadzanym do obiegu.

Temperatura kwasu zależy od jego stężenia, od prężności gazów i stosunku pary i etylenu w mieszaninie. Temperatura ta jest znacznie wyższa, niż temperatura, stosowana przy ciśnieniu atmosferycznym oraz tem samem stężeniu kwasu. Jeżeli mieszanina pary wodnej i etylenu zetknie się z kwasem siarkowym pod wysokim ciśnieniem, możliwe jest stosowanie znacznie wyższej temperatury bez zwiększania stężenia kwasu. Według wynalazku stosuje się temperatury powyżej 170°C , a najlepsze wyniki osiągnięto w temperaturach powyżej 200°C , np. $235^{\circ} - 300^{\circ}\text{C}$. Temperatury nie można jednak zmieniać niezależnie od innych warunków przeprowadzania sposobu, ponieważ temperatura, prężność, stężenie kwasu i stosunek pary wodnej i etylenu są zależne od siebie. Przy tem samem stężeniu i tym samym stosunku

składników mieszaniny temperatura może być znacznie podwyższona, jeżeli stosuje się większe ciśnienie. Wysoka temperatura zwiększa wydajność wogóle, zwłaszcza alkoholu.

Ciśnienie według wynalazku wynosi naogół powyżej 7 atm, korzystniejsze są jednak ciśnienia powyżej 14 atm, zwłaszcza w przybliżeniu 40 atm i powyżej, np. 70 atm.

Stosunek ilości pary wodnej i etylenu jest zmienny. W celu wytworzenia alkoholu, niezawierającego eteru, dodaje się pary w ilości, przewyższającej ilość teoretyczną. Stosunek tych składników może wynosić np. 1,5 lub 2 części pary na 1 część etylenu, a nawet 4 lub więcej części pary na 1 część etylenu.

Zależnie od stosunku pary wodnej i etylenu, stężenia kwasu i wartości ciśnienia można wytwarzać bądź eter, bądź też alkohol. Stężenie kwasu zależy naogół od stosunku ilości pary i etylenu, od temperatury i ciśnienia. Jeżeli mieszaninę o stałym stosunku pary i etylenu prowadzi się przez kwas w wysokiej temperaturze i pod wielkim ciśnieniem, to kwas osiągnie równowagę, którą utrzymuje tak długo, jak długo pozostałe warunki pracy są stałe.

Źródło pochodzenia etylenu lub innego węglowodoru może być dowolne. Naprzykład, nadają się węglowodory, powstające przy skraplaniu i rektyfikacji gazów, otrzymywanych przy krakowaniu ropy, lub też takie gazy bezpośrednio, jeżeli skład ich odpowiada wymaganiom według wynalazku. Wytwarzanie czystych węglowodorów nienasyconych jest łatwe, można jednak stosować również węglowodory niezupełnie czyste, zmieszane z gazami, które nie stoją na przeszkodzie przebiegowi pracy. Pewne gazy, powstające przy krakowaniu ropy, zawierają wielkie ilości etylenu i propylenu, zmieszane z innymi gazami, głównie wodorem i węglowodorami nasyconymi. Otrzymuje się alkohol etylowy i izopropy-

lowy równocześnie lub też w zabiegach, następujących po sobie. W pierwszym zabiegu stosuje się warunki, w których propylen zamienia się na alkohol izopropylowy, podczas gdy w drugim — warunki te powinny umożliwiać przemianę etylenu na alkohol etylowy.

Jeżeli węglowodory, np. etylen, nie są czyste, ponowne przeprowadzanie nadmiaru ich w obiegu kołowym zależy od powstawania zanieczyszczeń, gazów obojętnych oraz niepożądanych produktów reakcji. W tym przypadku należy gazy te po kilkakrotnym obiegu kołowym oczyszczać lub też stale je odprowadzać.

Parę wodną doprowadza się z kotła o wysokim ciśnieniu lub z innego źródła i miesza w odpowiednim stosunku z etylenem. Można również przeprowadzać etylen przez wodę, ogrzaną do dostatecznie wysokiej temperatury i utrzymywaną pod ciśnieniem, odpowiadającym ciśnieniu, niezbędnemu przy wytwarzaniu alkoholu. Temperatura wody w kotle, przez który przepływa etylen, zostaje utrzymana na takiej wysokości, iż powstaje wymagany stosunek ilości pary i etylenu.

Zamiast przeprowadzania sposobu bez przerwy w jednym naczyniu, służącym do reakcji, i w jednym skraplaczu, można stosować dwa takie naczynia lub ich większą liczbę, połączone ze sobą jedno za drugim. Naczynie pierwsze nie jest wyposażone przytem w skraplacz, jeżeli jego zawartość, uzupełnioną świeżymi ilościami pary i etylenu, doprowadza się do naczynia drugiego. W tym przypadku zarówno w naczyniach, jak i w skraplaczach utrzymuje się wysokie ciśnienie.

Przy większej liczbie naczyń można stosować w każdym naczyniu odmienne stężenie kwasu, jak również odmienne temperatury i ciśnienia, dzięki czemu np. w jednym naczyniu wytwarza się alkohol, niezawierający eteru, a w drugim — mieszanina alkoholu i eteru. Przy przeróbce miesza-

ny etylenu i propylenu otrzymuje się w jednym naczyniu alkohol izopropylowy, a w drugim — alkohol etylowy.

Zamiast kwasu siarkowego można stosować również kwas fosforowy lub mieszaninę tego kwasu i kwasu siarkowego.

W celu zwiększenia wydajności należy gazy przeprowadzać tak, aby wszystkie ich cząstki stykały się z kwasem. W tym celu umieszcza się w naczyniu materiał, odporny na działanie kwasów, utrudniający przepływ gazów przez kwas. Można stosować pumeks, żel krzemianowy lub podobny materiał, nasycony kwasem.

Do kwasu można dodawać katalizatorów, jak np. małych ilości srebra lub siarczanu srebra. W tym przypadku temperatury reakcji mogą być niższe nieco, a otrzymane ilości produktu są większe. W podobny sposób działa siarczan litu.

Urządzenie, służące do przeprowadzania sposobu według wynalazku, jest utworzone z naczynia, zawierającego kwas i zaopatrzonego w materiał wypełniający, umożliwiający ścisłe zmieszanie mieszaniny pary wodnej i etylenu z kwasem. Naczynie to posiada narządy do doprowadzania odpowiednich ilości pary i etylenu oraz skraplacz, służący do wydzielania alkoholu i pary. Części naczynia, które stykają się bezpośrednio z kwasem, muszą być odporne na działanie kwasów w wysokich temperaturach.

Skraplacz może składać się z kilku naczyń, przyczem stosuje się w nich kolejno zmniejszające się temperatury tak, iż w pierwszym naczyniu otrzymuje się roztwór alkoholu w wodzie, a w drugim zostaje wydzielona prawie całkowita ilość eteru. Jeżeli równocześnie z alkoholem wytwarza się eter, nie jest rzeczą konieczną wydzielanie go przez skraplanie, zwłaszcza jeżeli jego ilości są małe. W tym przypadku w skraplaczu stosuje się temperaturę, powodującą jedynie wydzielanie alkoholu, a eter wraz z etylenem wprowadza się ponownie

do obiegu kołowego. Eter zapobiega powstawaniu dalszych ilości tego materiału, a przez działanie pary wodnej i kwasu przemienia się na alkohol.

Przy małym ciśnieniu i niskiej temperaturze stosuje się kwasy o wielkim stężeniu, a przy wielkim ciśnieniu i wysokiej temperaturze — kwasy o małym stężeniu. Tak np. w razie użycia kwasu $65 \div 70\%$ -wego nadaje się w przybliżeniu ciśnienie 7 atm i temperatura 170°C , podczas gdy użycie kwasu $40 \div 45\%$ -ego wymaga zastosowania w przybliżeniu ciśnienia 40 atm i temperatury 250°C . Przy ciśnieniu w przybliżeniu 70 atm lub więcej oraz w temperaturze $250^{\circ} \div 300^{\circ}\text{C}$ nadaje się $15 \div 30\%$ -wy kwas.

Przykład. Przez kwas siarkowy przeprowadzono mieszaninę 1 części objętościowej etylenu i 2 części pary wodnej (mierzone przy ciśnieniu atmosferycznym), przyczem utrzymywano temperaturę 250°C oraz ciśnienie 40 atm. Ilość etylenu wynosiła w przybliżeniu $2,5 \text{ m}^3$ na godzinę i litr kwasu. Otrzymano alkohol w ilości 10% etylenu, zawierający eter w bardzo małych ilościach lub niezawierający go wcale. Alkohol skraplał się w postaci roztworu, zawierającego $10 \div 14\%$ objętościowych alkoholu, a ilość czystego materiału wynosiła 0,5 l na godzinę i litr kwasu. Stężenie kwasu nie zmieniało się i odpowiadało warunkom równowagi przy stosowanej temperaturze ciśnienia i stosunku ilości pary i etylenu. Po ukończeniu przebiegu i ochłodzeniu stężenie kwasu, usuniętego z naczynia, wynosiło w przybliżeniu 41%. Kwas ten zawierał małe ilości siarczanu etylowego.

Przy mniejszym stosunku pomiędzy parą wodną a etylenem lub przy mniejszych ciśnieniach a większym stężeniu otrzymywano równocześnie alkohol i eter. Naprzykład, jeżeli stosunek mieszaniny pary i etylenu wynosił 1 : 2, wytwarzały się w temperaturze w przybliżeniu 170°C , przy ci-

śnieniu w przybliżeniu 14 atm i stężeniu kwasu, niezmieniającem się w tych warunkach, jednakowe w przybliżeniu ilości eteru i alkoholu. W temperaturze w przybliżeniu 210°C , przy ciśnieniu w przybliżeniu 14 atm i stosunku pary i etylenu 1,5 : 1 ilość alkoholu odpowiadała podwójnej ilości eteru, podczas gdy alkohol, otrzymywany w temperaturze 225°C , przy ciśnieniu 14 atm i stosunku pary i etylenu 4 : 1, nie zawierał wcale eteru. Następstwem zwyżki ilości pary jest zmniejszanie ilości eteru. Stosunek alkoholu do eteru można zmieniać również przez odpowiednie regulowanie okresu czasu zetknięcia się par z kwasem.

Jeżeli na mieszaninę pary i etylenu działają ciśnienia bardzo wielkie, np. 70 atm, mieszanina zostaje tak stężona, iż zajmuje bardzo mało miejsca. Takie ciśnienia umożliwiają wytwarzanie alkoholu przy stosowaniu kwasu o niskim stężeniu, podczas gdy mieszanina pary i etylenu zapobiega szkodliwej polimeryzacji lub powstawaniu szkodliwych ubocznych produktów.

Mieszaninę w przybliżeniu równych sobie ilości pary wodnej i etylenu przeprowadzono przy ciśnieniu 70 atm przez 30% kwas siarkowy, ogrzany do temperatury $255^{\circ} \div 260^{\circ}\text{C}$. Powstające gazy ochładzano przy utrzymywaniu tego ciśnienia w celu skraplania alkoholu, a pozostający etylen przeprowadzano zpowrotem do obiegu kołowego. Otrzymywano $22 \div 23\%$ -wy alkohol w ilości 1 l (100%-wego) alkoholu na godzinę i 2 l kwasu. Ilości te można regulować, zmieniając stężenie kwasu, stosunek pary i etylenu oraz ciśnienie i temperaturę.

Przy ciśnieniu 140 atm i $18 \div 20\%$ -wym kwasie oraz w temperaturze $255^{\circ} \div 260^{\circ}\text{C}$ otrzymuje się, jeżeli ilość pary wodnej i etylenu są sobie równe, $25 \div 30\%$ -wy alkohol.

Należy unikać małych stosunków ilościowych pary i etylenu w wysokiej temperaturze, gdyż w tym przypadku powstają szkodliwe produkty uboczne.

Sposób według wynalazku nadaje się również do wytwarzania alkoholu izopropylowego z propylenu, alkoholi butylowych z butylenu. W tych przypadkach stosuje się znacznie niższe temperatury i ciśnienia, jak również stężenia kwasu. Przy odpowiednim stosunku temperatury, ciśnienia i stężenia kwasu możliwe jest otrzymywanie alkoholu izopropylowego przy stosowaniu kwasu o stosunkowo małym stężeniu, przyczem zapobiega się polimeryzacji.

Zaletą sposobu według wynalazku jest to, że zbędne są kwasy o wysokim stężeniu, a więc zbędne jest następnie rozcieńczanie mieszaniny kwasu i węglowodorów i destylowanie alkoholu z tej mieszaniny, jak również ponowne stężenie kwasu.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania alkoholi z węglowodorów nienasyconych na drodze absorpcji węglowodorów zapomocą kwasu, znamieny tem, że mieszaninę węglowodorów nienasyconych, np. etylenu, i pary wodnej doprowadza się bez przerwy pod ciśnieniem, przewyższającym 7 atm, do ścisłego zetknięcia z rozcieńczonym kwasem, np. siarkowym, ogrzanym do wysokiej temperatury, uchodzące zaś gazy i pary ochładza się w celu skroplenia alkoholu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że przy stężeniu kwasu, nieprzekraczającym 40%, stosuje się ciśnienie po-

wyżej 14 atm, a temperaturę powyżej 170°C.

3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że stosunek ilości pary wodnej do ilości etylenu utrzymuje się powyżej 1,5 : 1.

4. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, iż utrzymuje się temperaturę powyżej 235°C, a ciśnienie powyżej 40 atm.

5. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że stosuje się ciśnienie powyżej 70 atm.

6. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że gazy, uchodzące z kwasu, ochładza się, utrzymując ich wysoką prężność, do węglowodoru zaś, powstającego po skropleniu alkoholu, doprowadza się świeże ilości pary wodnej pod wysokim ciśnieniem, poczem mieszaninę tę, ewentualnie ze świeżymi ilościami węglowodorów, doprowadza się zpowrotem do obiegu kołowego.

7. Sposób według zastrz. 6, znamieny tem, że stosuje się ciśnienie powyżej 70 atm przy użyciu 15 — 30% -wego kwasu siarkowego, ogrzanego do temperatury 250° — 300°C.

8. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że eter, powstający przy przeróbce, jest doprowadzany bez skraplania zpowrotem do obiegu kołowego.

Air Reduction Company
Incorporated.

Zastępca: Inż. H. Sokal,
rzecznik patentowy.