

Warszawa, 26 czerwca 1948 r.

URZĄD PATENTOWY



C07c 29/06

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 33387

Kl. 12 o, 5/02

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

Sposób uwodniania węglowodorów olefinowych

Zgłoszono 25 maja 1939 r.

Udzielono 13 stycznia 1948 r.

Pierwszeństwo: 7 września 1938 r. (Francja)

Wiadomo że węglowodory olefinowe, np. etylen, propylen lub butyleny można uwodnić na alkohole w obecności pewnych katalizatorów uwodniających, np. kwasu siarkowego.

Stwierdzono również, że w pewnych warunkach kwasowości i temperatury można wyodrębnić alkohol z roztworu reakcyjnego przez destylację w strumieniu par lub przez destylację zwykłą.

W patencie francuskim nr. 838 312 podkreślono konieczność unikania, by się roztwór reakcyjny przy uwodnianiu zbyt wzbogacał w alkohol, a to w celu uniknięcia reakcji ubocznych, które prowadzą do zmniejszenia wydajności oraz do strat odczynnika uwodniającego; innymi słowy konieczne jest usuwanie alkoholu z roz-

tworu reakcyjnego w miarę jak powstaje. Wykryto obecnie, że jest to istotnym warunkiem opłacalności procesu.

Proponowano już dawniej sposób, według którego przepuszcza się pod zwiększonym ciśnieniem mieszaninę węglowodoru olefinowego i pary wodnej przez kwas katalizujący o odpowiednim stężeniu, a gazy opuszczające katalizator chłodzi się, aby przez skroplenie oddzielić z nich porwany alkohol, zanim się je z powrotem skieruje do uwodniającego roztworu reakcyjnego.

Zauważono jednak, że przy wykonywaniu tego sposobu szybkie oddzielanie alkoholu z roztworu uwodniającego odbywa się w niekorzystnych warunkach, ponieważ gazy przesycane wodą i alkoholem

wydzielają ten ostatni tylko z trudnością. W szczególności, gdy się usiłuje jak w poprzednim sposobie, oddzielić alkohol zawarty w gazach przez proste oziębianie, okazuje się, że skrapla się tylko stosunkowo mała część alkoholu zawartego w gazach, krążących w obiegu, tak że pozostały gaz, wracający do roztworu uwodniającego, sprowadza do niego z powrotem większą część alkoholu, który się właśnie zamierzało oddzielić. Skutkiem tego jest nie tylko zmniejszenie produkcji, ale poza tym powstają także trudności wywołane nadmierną zawartością alkoholu w roztworze uwodniającym, a więc powstawanie polimerów, psucie się roztworu i zmniejszenie wydajności.

Poniższy przykład może służyć do lepszego zrozumienia tego zauważonego obecnie faktu, będącego podstawą wynalazku.

Jeżeli przez roztwór uwodniający, złożony z jednej tony 60% kwasu siarkowego i ogrzany do 100°C, będzie się przepuszczało w obiegu 1000 m³ propylenu na godzinę, to wytworzy się alkohol izopropylowy, który w miarę powstawania będzie porywany przez gaz nie pochłonięty. Okazuje się, że chłodząc gaz np. do temperatury 30°C można oddzielić na godzinę 130 litrów roztworu wodnego zawierającego 9% izopropanolu, ale gaz wracający do obiegu jest nasycony parami tego 9% roztworu alkoholu, które składają się w około 60% z izopropanolu, tak że jeżeli podda się gaz uchodzący ze skraplacza daleko posuniętemu ochłodzeniu (np. do temperatury około — 15°C), to można jeszcze wykroplić na godzinę 90 litrów roztworu o zawartości 50% izopropanolu, czyli 45 kg czystego izopropanolu.

Tak więc w przykładzie poprzednio opisanym na 56,7 kg wytworzonego izopropanolu 45 kg, to jest 80% całości, wraca z powrotem do roztworu uwodniającego, podczas gdy tylko 11,7 kg zostaje zatrzymane przez chłodnicę wodną.

Widać więc, że chłodzenie proste w temperaturze zwykłej, polecane w poprzednio opisanym sposobie, jest zupełnie nie wystarczające i że trzeba użyć dodatkowych skuteczniejszych zabiegów, jeśli się chce uniknąć niedogodności opisanych.

Jak powiedziano, możnaby zastosować silniejsze chłodzenie gazów, ale w praktyce przemysłowej ekonomiczna realizacja chłodzenia aż do — 15°C dużych ilości gazu, zawierającego pary o wysokim cieple utajnym, byłaby sprawą dość trudną. Z tej przyczyny do oddzielenia tego alkoholu postanowiono wybrać drogę wymywania go za pomocą odpowiedniego rozpuszczalnika z gazów uchodzących z kotła reakcyjnego przed zawróceniem ich do obiegu. Tą drogą alkohol jest usuwany z strumienia gazów obiegowych w sposób ciągły, ekonomiczny i zupełnie niezawodny.

Jako rozpuszczalniki można stosować albo czystą wodę albo związki organiczne, np. krezole i ich homologi, alkohole ciężkie, jak cykloheksanol, glikol, gliceryna czysta lub w mieszaninach, albo wreszcie roztwory soli, dające związki cząsteczkowe z oddzielanymi alkoholami, np. roztwory chlorku wapnia. Wystarczy, żeby rozpuszczalniki te miały dużą zdolność rozpuszczania alkoholu, który ma być oddzielony i możliwie małą zdolność rozpuszczania przerabianego węglowodoru olefinowego.

Na rysunku przedstawiono dla przykładu urządzenie do wykonywania sposobu według wynalazku.

Na fig. 1 kocioł reakcyjny — 1 zawiera roztwór uwodniający, którego stężenie utrzymuje się na stałym poziomie przez odpowiednie dodawanie wody ze zbiornika 2 przewodem 27, zaopatrzonym w kurek (to dodawanie wody może następować również pod postacią pary).

Dmuchawa 3 wtłacza przewodem 4 do kotła strumień gazu zawierający przerabiany węglowodor olefinowy czysty lub w mieszaninie z innymi gazami; gaz zosta-

je dobrze zmieszany z cieczą uwodniającą w kotle 1 za pomocą mieszadła 5. Gazy opuszczające kocioł reakcyjny przewodem 6 są nasycone parami wody i alkoholu i oddzielają się w oddzielaczu piany 7 od porwanego kwasu, który wraca przewodem 8 do kotła. Gazy uchodzące z oddzielacza piany przewodem 9 chłodzą się do temperatury około 30°C w skraplaczu wodnym 10, gdzie pozostawiają pewną część alkoholu pod postacią rozcieńczonego roztworu wodnego, który spływa przewodem 11 do zbiornika 12. Pozostałe gazy przechodzą następnie przewodem 13 do kolumny do przemywania 14, przez którą przepływają w przeciwnym kierunku do rozpuszczalnika, którym jest np. zimna woda. Do kolumny tej doprowadza się rozpuszczalnik w sposób ciągły przewodem 15, połączonym z kolumną w jej górnej części.

U dołu kolumny odbiera się roztwór alkoholu, który odpływa do zbiornika 12 przewodami 16 i 11.

Gazy uchodzące u góry kolumny 14 są nasycone parą wodną, ale nie zawierają już alkoholu. Wracają one przewodem 17 ssane dmuchawą 3 do obiegu, zmieszane z odpowiadającą wytworzonemu alkoholowi ilością świeżego węglowodoru olefinowego doprowadzonego przewodem 18.

Zawartość węglowodoru olefinowego w atmosferze gazowej kotła utrzymuje się na stałym poziomie przez ewentualne ciągłe odpuszczanie części gazów przewodem 19.

Ilość wody służącej do przemywania w kolumnie 14 reguluje się w ten sposób, aby u dołu jej otrzymać roztwór alkoholu o stężeniu dostatecznie wysokim (np. wyższym od 5%), tak aby nie podnosić nadmiernie kosztów następnego stężenia. W zależności od tej ilości wody dobiera się wysokość kolumny 14 tak, aby gaz uchodzący przez przewód 17 był możliwie pozbawiony alkoholu.

Kolumna do przemywania może być zbudowana dowolnie np. z wypełnieniem, z półkami dziurkowanymi albo z półkami

z przykrywkami. Użycie jakiejkolwiek innej kolumny lub przemywacza jest też możliwe. Można także przeprowadzać przemywanie przy innym ciśnieniu aniżeli atmosferyczne.

P r z y k ł a d I. Przez roztwór reakcyjny, złożony z jednej tony kwasu siarkowego 60%, ogrzany do 100°C, przepuszcza się 1000 m³ propylenu na godzinę, przy czym zostaje pochłoniętych 24,3 m³ propylenu na godzinę, mierzonych przy temperaturze normalnej, co odpowiada tworzeniu się 56,7 kg izopropanolu na godzinę. Przez chłodzenie gazów do 30°C otrzymuje się 130 litrów 9% roztworu izopropanolu na godzinę, czyli 11,7 kg alkoholu (to jest tylko 20% całkowitego izopropanolu). Po tym pierwszym oddzieleniu przemywa się dalej gazy w kolumnie o 12 półkach zraszanych 800 litrami wody na godzinę i uzyskuje się jeszcze 45 kg alkoholu, czyli 80% wytworzonego izopropanolu.

Zamiast skroplenia wstępnego przed przemywaniem można usunąć skraplacz 10 i obliczyć kolumnę 14 w ten sposób, aby pracowała sama jako skraplacz; wtedy służy ona równocześnie do chłodzenia gazów, do skraplania par i do oddzielania alkoholu.

W tym przypadku jednak ilość wody do przemywania, którą normalnie trzeba zastosować, aby otrzymać u dołu kolumny roztwór alkoholu o stężeniu dostatecznie wysokim, byłaby zbyt mała do chłodzenia gorących gazów i par. Jest więc korzystnie zastosować do chłodzenia sam roztwór alkoholowy np. w urządzeniu opisanym poniżej i przedstawionym na fig. 2.

Do kolumny do przemywania 14 wprowadza się u góry przewodem 15 odpowiednią ilość rozpuszczalnika (np. wody), który przepływa przez kolumnę w przeciwnym kierunku do gazów i par pochodzących z kotła reakcyjnego (nie przedstawionego na rysunku) i doprowadzanych przewodem 9 do kolumny. Roztwór alkoholu, odpływający u dołu kolumny przewodem 16, jest

pobierany przez pompę 20, chłodzony w wymienniku ciepłym 21 i zawracany przez przewód 22 do kolumny. Ten roztwór alkoholu krąży więc w zamkniętym obiegu w dolnej części kolumny i zapewnia tutaj chłodzenie gazów. Część tego roztworu odprowadza się z dowolną szybkością w którymkolwiek punkcie obiegu, np. przewodem 23, zaopatrzonym w kurek 24, albo lepiej przed ochłodzeniem przez przewód 25, zaopatrzony w kurek 26. Gazy pozbawione alkoholu uchodzą u góry kolumny przewodem 17, aby wrócić do obiegu jak uprzednio opisano.

Przykład II. Przez roztwór reakcyjny złożony z jednej tony 72% kwasu siarkowego ogrzanego do 130°C przepuszcza się 1000 m³ etylenu na godzinę; w ten sposób wytwarza się 11 kg na godzinę alkoholu etylowego.

Przepuszczając gazy uchodzące z kotła przez kolumnę zraszaną wodą i spełniającą rolę skraplacza, oddziela się te 11 kg alkoholu pod postacią roztworu o 5° Gay-Lussac'a, czyli 11°Bé, natomiast gdyby się było zastosowało zwykłe chłodzenie gazów do 30°C, byłoby się wydzieliło tylko 4,8 kg alkoholu.

Przykład III. Przez roztwór reakcyjny, który stanowi jedna tona 60% kwasu siarkowego, ogrzanego do 100°C, przepuszcza się 1000 m³ propylenu na godzinę. Gazy uchodzące unoszą 54 kg izopropanolu. Gazy te przemywa się 500 kilogramami butylokrezolu na godzinę w kolumnie do przemywania 14, u dołu której odbiera się 10% roztwór izopropanolu, który oddziela się od butylokrezolu przez destylację.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób uwodniania węglowodorów olefinowych przez przepuszczanie przezabianych węglowodorów olefinowych przez uwodniający roztwór reakcyjny i oddzielania alkoholu porwanego przed powrotem gazów do obiegu, znamieny tym, że oddziela się wytworzony alkohol przez przemywanie gazu za pomocą odpowiednich rozpuszczalników.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako rozpuszczalnik stosuje się wodę.
3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako rozpuszczalnik stosuje się rozpuszczalniki organiczne, mające dużą zdolność rozpuszczania alkoholi, np. krezole, ich homologi, lub ciężkie alkohole jak cykloheksanol, glikol, glicerynę.
4. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako rozpuszczalnik stosuje się wodne roztwory soli, dające związki cząsteczkowe z oddzielanymi alkoholami, np. wodny roztwór chlorku wapniowego.
5. Sposób według zastrz. 1—4, znamieny tym, że przed przemywaniem gazu oziębia się go w celu częściowego oddzielenia alkoholu przez skroplenie.
6. Sposób według zastrz. 1—4, znamieny tym, że przed przemywaniem gazu oziębia się go przy pomocy odpowiednio ochłodzonego roztworu alkoholowego, uzyskanego przez przemywanie.
7. Sposób według zastrz. 1—4, znamieny tym, że przy oddzielaniu alkoholu stosuje się inne ciśnienie, niż atmosferyczne.

Les Usines de Melle

Zastępca: inż. W. Suchowiak
rzecznik patentowy

Fig. 1.

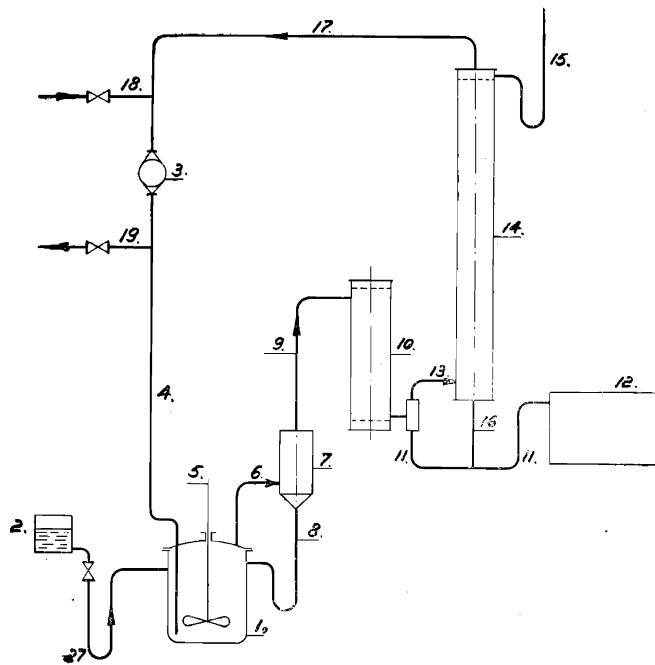


Fig. 2

