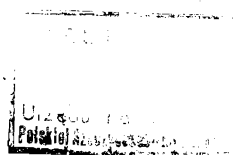


29 listopada 1924 r.

URZĄD PATENTOWY



CO7c 31/08

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

No 446.

Kl. 12 o 5.

Augustin Amédée Louis Joseph Damiens,
Arcueil-Cachan (Francja),

Marie Charles Joseph Elisée de Loisy,
Paryż (Francja)

i Olivier Joseph Gislain Piette,
Bruksela (Belgia).

Sposób przemysłowego wyrobu alkoholu lub eteru, zapomocą etylenu.

Zgłoszono: 22 marca 1921 r.

Udzielono: 14 sierpnia 1924 r.

Pierwszeństwo: 5 września 1919 r. dla zastrz. 1, 2, 3, 5, 6, 9 i 10 i 3 sierpnia 1920 r.
dla zastrz. 4, 7 i 8 (Francja).

Badania Berthelota wykazały, że alkohol etylowy można otrzymać z etylenu. Uczony ten, operując ilościami dość znacznymi łączył czysty etylen z kwasem siarkowym, wskutek czego powstawał kwaśny siarczan etylenu, czyli kwas sulfowinyłowy. Po dodaniu wody powstaje stąd alkohol etylowy i kwas siarkowy, który w ten sposób zostaje odtworzony.

Reakcja posiadała znaczenie jedynie naukowe, dopóki etylen wytwarzano sposobem klasycznym, czyli z alkoholu etylowego. Postać rzeczy zmienia się całkowicie wobec posiadania zasobów etylenu dotychczas niewyzyskanych. Zużytkowa-

nie takich zasobów etylenu w celu produkcji spirytusu w warunkach bardzo korzystnych pod względem ekonomicznym stanowi o praktycznej wartości reakcji przytoczonej powyżej.

W istocie etylen stanowi część składową gazu świetlnego, gazu z pieców koksowych i innych gazów przemysłowych i jest częścią palną, jak inne części gazów, których domieszkę stanowi. Etylen zostaje przeto wyzyskany bardzo nieekonomicznie.

Zwiążanie etylenu zapomocą kwasu siarkowego nie mogło być dotychczas osiągnięte praktycznie ze względu na małą

szybkość, z jaką kwas siarkowy gaz ten pochłania. Jak opisuje Berthelot w procesie, który trwał cztery dni, należało wykonać 53000 wstrząśnień, aby połączyć 30 litrów etylenu z 900 gramami kwasu. W innym doświadczeniu z rtęcią ilość wstrząśnień wyniosła 300.

Berthelot'owi udało się wprowadzić pierwszemu wyprodukowanie alkoholu z etylenu zawartego w gazie świetlnym, ale tylko drogą całego szeregu powolnych i kosztownych reakcji, które próby tego rodzaju pozbawiają wielkiego znaczenia praktycznego. Ideę wydzielania i spożytkowania, zawartego w gazie świetlnym i w innych gazach przemysłowych, etylenu przejęli inni uczeni, którzy zamierzali pochłaniać etylen kwasem etylosiarkowym. Niektórzy z nich ogrzewali w tym celu kwas. Wyniki otrzymane nie były jednak dość pomyślne, by mogły doprowadzić do zastosowań praktycznych.

Zgłoszenie niniejsze dotyczy sposobu szybkiego pochłaniania etylenu, służącego do produkcji alkoholu etylowego albo eteru, w warunkach wyjątkowo pod względem gospodarczym korzystnych.

Sposób opiera się na pochłanianiu etylenu przez kwas siarkowy, przy zastosowaniu katalizatorów przyspieszających reakcję, i powstawaniu kwasu etylo-siarkowego, który wytwarza, po dodaniu wody i destylacji, alkohol lub eter.

Katalizatory rozpadają się na dwie grupy:

1. Katalizatory odwadniające, a więc bezwodniki siarkowy, fosforowy, fosforawy, arsenowy, łącznie z kwasem siarkowym handlowym wiążą chemicznie zawartą w kwasie siarkowym wodę, która zawsze stanowi pewną domieszkę tego kwasu. Jeżeli stosować katalizatory zasobne w SO_3 a więc kwas dymiący t. zw. nordhauseński, kwas oleisty bezwodnik siarkowy stały, kwas pyrosiarkowy i jego sole, to ciała te, łącząc się z wodą, wydają kwas siarkowy. Dzia-

łanie ich sprowadza się przeto do wzbogacenia reaktywu siarczanego w czysty H_2SO_4 .

Bezwodniki: fosforowy, fosforawy i arsenowy łączą się z zawartą w kwasie siarkowym handlowym wodą i potęgują stężenie, nie wytwarzają jednak kwasu H_2SO_4 . Katalizatory takie w niewielkiej ilości mogą pochłonać wszystką wodę zawartą w kwasie siarkowym, nie wydzielając przytem kwasu izotionowego (izumerycznego z kwasem etylosiarkowym) i powstającego przy znacznym nadmiarze bezwodnika siarkowego w kwasie siarkowym.

Kwas ten nie wytwarza drogą hydrolizy najmniejszych nawet śladów alkoholu.

2. Katalizatory w postaci np., siarczanu żelaza, kobaltu, niklu, ceru, manganu, ołowiu, rtęci, złota, wanadu, tytanu, cynku, platyny i wszelkich ciał, które tworzą podobne siarczany pod działaniem kwasu siarczanego, a więc metale w kawałkach lub w proszku, tlenki, węglany i t. d. Katalizatory tej grupy są nierozpuszczalne i poza katalizą sprawiają ten skutek, że kwas styka się z traktowanym gazem na powierzchni znacznie powiększonej. Poza-tem każda część tych nierozpuszczalnych katalizatorów podtrzymuje pewną ilość kwasu siarkowego, wobec czego powierzchnia czynna kwasu znacznie wzrasta. Stałe cząsteczki, wreszcie, zawieszone w kwasie, wytwarzają zwiększony opór przechodzącym przez płyn gazom i zwiększają okres, w jakim gaz styka się z odczynnikami. Z tych wszystkich powodów szybkość reakcji kwasu siarkowego na gaz znacznie wzrasta.

Dodanie jakiegokolwiek z wymienionych katalizatorów do kwasu siarkowego przyspiesza działanie kwasu na etylen, co prowadzi do powstawania kwasu sulfowinylowego, który po dodaniu wody wydziela alkohol.

Przy zastosowaniu siarczynu miedzi następuje potrojenie cząsteczek i powstaje alkohol heksylowy.

Wymienione powyżej katalizatory można stosować w roztworze z kwasem siarkowym, albo w zawieszeniu, o ile nie rozpuszczają się w kwasie. Można je stosować oddzielnie lub łącznie.

Substancje chemiczne, wskazane jako katalizatory, można zastąpić ciałami, które pod działaniem kwasu wydają powyżej wymienione substancje. Zamiast siarczynu metali używać wobec tego można odnośnych metali w kawałkach lub w proszku, ich tlenków i węglanów i t. d.

Reakcja kwasu siarkowego, wobec jednego z wyszczególnionych powyżej katalizatorów, z etylenem zachodzi w temperaturach zwykłych, znacznie je można jednak przyspieszyć przez podniesienie temperatury. W tym wypadku można ogrzewać albo kwas, albo gaz, albo jedno i drugie.

Przy stosowaniu kwasu o znacznym stężeniu temperatura nie powinna przekraczać 60°C. W wyższych bowiem temperaturach kwas siarkowy rozkłada kwas etylosiarkowy, wydzielając przytem węgiel i bezwodnik siarkowy, które działają jednocześnie na etylen w ten sposób, że obok kwasu etylosiarkowego powstaje kwas izotionowy, nie wydzielający pod działaniem wody alkoholu, a którego ilość wzrasta proporcjonalnie do temperatury. Najlepszą wydajność alkoholu można utrzymać w temperaturach 55° do 60°C.

Jeżeli kwas siarkowy nie jest zbyt stężony, należy reaktywy ogrzewać silniej. Temperatura może dochodzić do 100° — 120°C, o ile kwas jest dość rzadki. Pod wpływem ciepła i prądu odwadnianego gazu, na który kwas ten działa, zwiększa się stopień stężenia kwasu. Należy uważać, aby po osiągnięciu pewnej koncentracji kwasu odpowiednio obniżyć temperaturę, celem zapobieżenia zjawiskom, o jakich mowa była wyżej.

Szybkość reakcji wzrasta, skoro odczynnik jest możliwie dokładnie rozdrobiony. Rozdrobnienie osiągnąć można którymkolwiek ze sposobów następujących:

a) przez ciągły lub przerywany przepływ kwasu przez substancje posiadające znaczną powierzchnię, a więc pumeks ziarnisty, cegłę tłuczoną, żwir krzemienisty i t. d. Kwas krąży przytem systematycznie wraz z gazem, aż do nasycenia kwasu gazem do pożądanego stopnia;

b) przez rozpylanie kwasu w gazie zapomocą natryskiwania nim ścianek wewnętrznych naczyń, przez jakie przechodzi czy to etylen, czy gaz, który go zawiera, albo wreszcie przez rozprężanie się gazu w kwasie.

Sposób powyższy można stosować do pochłaniania wytwarzanego na jakiegokolwiek drodze czystego etylenu albo etylenu zawartego w gazach przemysłowych, jak gaz świetlny, gaz koksowy i t. d.

W tym ostatnim wypadku działanie pochłaniających etylen odczynników spotęgować można przez oczyszczenie gazów z pewnych znajdujących się w nich składników. Przy przeróbce, na przykład, gazów świetlnego i koksowego należy oczyścić je przedewszystkiem z amoniaku, benzolu i wody oraz ze związków węglowych acetylenowych i etylenowych, homologicznych względem etylenu.

Po oczyszczeniu od amoniaku i benzolu, gaz podlega działaniu jednego ze wskazanych powyżej odczynników siarkowych. W tym celu gaz przechodzi przedewszystkiem przez jedną lub kilka kolumn, po których krąży odczynnik siarkowy uprzednio nasycony etylenem (metoda podana będzie niżej). Gaz pozostawia tutaj wodę oraz ślady związków węglowo-acetylenowych i homologów etylenu. Następnie gaz przechodzi przez jedną lub kilka kolumn, po których krąży świeży odczynnik siarkowy, pochłaniający zawarty

w gazie etylen, i po nasyceniu się przechodzi do pierwszej grupy kolumn.

Niezbędne osuszanie gazu osiąga się wobec tego w bardzo korzystny i niekosztowny sposób. Słoro odczynnik siarkowy osiągnie rozcieńczenie, przy którym już dalej nie wysusza gazów, albo też skoro alkohol lub eter zaczyna się zeń wydzielać wskutek hydrolizy kwasu sulfowinyłowego, poddajemy go dekantacji lub filtrowaniu a wreszcie destylacji.

Otrzymany przy destylacji rozcieńczony kwas siarczany może służyć do oddzielenia zawartego w gazie amonjaku i wyrobu siarczanu amonu. Kwas siarczany przeto, użyty do wyrobu alkoholu, można całkowicie odzyskać i zużytkować handlowo.

Dla dalszego wyjaśnienia pomysłu, poniżej opisujemy urządzenie, realizujące metodę powyższą w zastosowaniu do gazu świetlnego, lub gazu koksowego.

Jak wskazuje rysunek, urządzenie składa się z szeregu kolumn *a b c d*, w których na zasadzie przeciwprądów krążą gaz i odczynnik siarkowy, a więc kwas siarkowy z domieszką katalizatora. Kolumny *a b c d* wypełnia substancja rozdrobniona o znacznej powierzchni, a więc np. pumeks, cegła tłuczona, żwir krzemowy i t. d.

Zanim gaz dostanie się do kolumny *d*, przechodzi przez aparat *e*, który pochłania amonjak, i przez aparat *f*, pochłaniający benzol w zwykły i znany sposób. Porządek obiegu gazu w kolumnach *a b c d* wskazują strzałki. Każda kolumna posiada przyrząd w postaci pompy *g* na przykład, która porusza kwas zdołu do góry, sprawiając, że kwas krąży ciągle w kierunku odwrotnym do obiegu gazu.

Po nasyceniu odczynnika siarkowego etylenem w pierwszej kolumnie, kwas odpływa przewodem *h*. Kwas ten przechodzi następnie stopniowo przez kolumny *b, c, d* i, krążąc po wskazanej drodze, odbiera od poruszającego się w kierunku przeciwnym

gazu wodę, ślady związków węglowo-acetylenowych i homologów etylenu.

U wylotu z kolumny *d* zbiera się kwas, powstający skutkiem nawodnienia odczynnika nasyczonego pochłoniętymi gazami. Rozczyn, który może zawierać cząstki katalizatora, płynie przewodem *i* do filtru albo do zbiornika *j*, stąd zaś do destylatora *k*, oddzielającego alkohol.

Destylator połączony jest przewodem *l* z rozdzielającym amonjak aparatem *e*, w celu odprowadzenia do tego aparatu oddzielonego w destylatorze kwasu siarkowego.

Obieg gazu i kwasu poprzez poszczególne aparaty instalacji może być spowodowany zapomocą jakichkolwiek znanych i służących do takich celów urządzeń. W zależności od stopnia rozcieńczenia przechodzącego do destylatora kwasu, wytwarzać można alkohol lub eter. Metoda niniejsza pozwala przeto wyrabiać eter bezpośrednio z etylenu.

Dla wykonania powyższego sposobu można stosować kwas siarkowy 66°Bé, co według tablic Lungego i Isler'a odpowiada 95,6 do 100% zawartości H_2SO_4 , albo kwas rozcieńczony znacznie więcej. W tym ostatnim wypadku reakcja zachodzi powolniej, pomimo to jednak zdolność absorbcyjna kwasu wystarcza na potrzeby praktyki przemysłowej.

Można stosować kwas siarkowy znacznie więcej rozcieńczony w porównaniu do 66°Bé, ponieważ kwas ten, jak zaznaczono, działa na uprzednio już odwodniony gaz, który stęży kwas w stopniu wystarczającym do pochłaniania etylenu.

Możność zastosowania rozcieńczonego kwasu pozwala zużytkować przy wyrobie etylenu kwas siarkowy pochłaniający z odwadniającego gaz aparatu, albo z destylatorów kwasu etylo-siarkowego.

Rozcieńczony kwas takiego pochodzenia musi być jedynie stężony zpowrotem,

zanim przejdzie do kolumn, gdzie zacznie pochłaniać etylen.

Kwas siarkowy zużytkowuje się zatem w cyklu zamkniętym.

W opisanym powyżej porządku procesu, gaz uwolniony na wstępie od amonjaku i benzolu podlega systematycznemu oddziaływaniu kwasu siarkowego. Przedewszystkiem gaz traci przytem zawartą w sobie wodę oraz homologiczne z etylenem związki węglowo acetylenowe. Na końcu zaś gaz oddaje etylen pochłonięty przez świeży kwas siarkowy. Odczynnik przybywający do kolumny rozpoczyna od pochłaniania etylenu, zawartego w uwolnionym od wody i oczyszczonym od innych związków gazie.

Kwas ten nasycony etylenem, przechodzi następnie do kolumn początkowych, gdzie chodzi o odwodnienie gazu i o oddzielenie wyższych związków węglowo-acetylenowych i etylenowych od związków, jakie kwas zawiera.

Zamiast tego, by nasycony etylenem kwas siarkowy posyłać do kolumn początkowych, przez jakie gaz przechodzi, gdzie kwas ten ma odciągnąć wyższe związki homologiczne etylenu i acetylenu, które później zostaną zeń wydzielone przy rektyfikacji alkoholu etylowego, można ów kwas, nasycony etylenem, traktować wodą bezpośrednio, w celu wyprodukowania alkoholu etylowego w bardzo czystym stanie. W takim razie do zebrania wyższych związków homologicznych acetylenu i etylenu może służyć inny kwas siarkowy, odwadniający jednocześnie gaz.

Kwas rozcieńczony, pochodzący z aparatów odwadniających, i pochłaniający wyższe związki acetylenu i etylenu, oraz kwas z destylatora, można z łatwością ponownie skoncentrować, bardzo niewielkim kosztem zapomocą przepuszczania przez kwas odwodnionego gazu, opuszczającego pochłaniające etylen aparaty, i ogrzewając kwas ciepłem gazów odlotowych, opuszczających rekuperatory pie-

ców, i udających się do komina. Proces koncentracji odbywać się może w aparacie umieszczonym za ostatnią kolumną, przez którą przechodzi gaz, z którego oddzielamy etylen.

Wobec tego można również zamiast kwasu 66° Bé stosować kwas znacznie słabszy i tańszy, na przykład kwas 53° Bé.

Opisana powyżej instalacja posiada tylko znaczenie przykładu. Proces można prowadzić zapomocą innych odmiennych od przedstawionego urządzeń.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób przemysłowy produkcji alkoholu lub eteru zapomocą etylenu, znamien-ny:

a) pochłanianiem zawartego w gazie przemysłowym, albo wytworzonego w jakikolwiek dowolny sposób, etylenu przez kwas siarkowy 66° Bé lub słabszy, wobec katalizatora o bezpośrednim działaniu chemicznym, który przyspiesza reakcję i pozwala wytwarzać szybko kwas etylosiarkowy lub sulfowinyłowy, mogącego wydawać alkohol, przyczem reakcja odbywa się zazwyczaj w temperaturze podniesionej, przy możliwie dalekiem rozdrobnieniu odczynników, po przedwstępnem odwodnieniu doprowadzanego do odczynników gazu i oczyszczeniu go od wyższych związków acetylenu i etylenu;

b) i tem, że po rozcieńczeniu w wodzie kwasu sulfowinyłowego, powstającego z nasyconego etylenem kwasu siarkowego, następuje destylacja tego kwasu, w celu otrzymania alkoholu albo eteru w stosunku, który zależy od stopnia rozcieńczenia kwasu sulfowinyłowego, i odzyskania kwasu siarkowego, który może służyć, w wypadku przeróbki gazu świetlnego lub gazu koksowego, do wydzielania zawartego w tych gazach amonjaku w postaci siarczanu amonu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny stosowaniem nierozpuszczalnych w kwa-

się siarkowym katalizatorów, jak: siarczanów żelaza, kobaltu, niklu, ceru, manganu, chromu, molibdenu, uranu, miedzi, ołowiu, rtęci, złota, wanadu, tytanu, cynku, albo odpowiadających tym siarczanom metali w kawałkach lub w proszku.

3. Sposób według zastrz. 1, znamieny stosowaniem katalizatorów o własnościach odwadniających, a więc bezwodników fosforowych, fosforawych, siarkowych i arsenawych.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, tem znamieny, że pochłanianie etylenu przez kwas siarkowy i katalizator zachodzi poniżej 55 — 60°C, w celu osiągnięcia możliwie największej wydajności alkoholu i uniknięcia szkodliwych reakcji pobocznych.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, tem znamieny, że kwas zostaje rozpylony w gazie przez natryskiwanie nim wewnętrznych powierzchni ścianek naczynia, przez które przechodzi bądź to czysty etylen, bądź też zawierający go gaz, albo też, że gaz ulega rozprężaniu się w kwasie.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, tem znamieny, że odwodnienie przerabianego gazu i oddzielenie wyższych związków acetylenowych i etylenowych osiąga się kwasem nasyconym poprzednio etylenem, t. j. kwasem, który po rozcieńczeniu przejdzie do destylatora.

7. Sposób według zastrz. 1 — 6, tem znamieny, że odwodnienie gazu i oczyszczanie go od wyższych związków acetylenu i etylenu odbywa się przy pomocy specjalnej porcji kwasu siarkowego,

niezależnej od stosowanego dla pochłaniania etylenu kwasu, który po opuszczeniu ostatniej, przeznaczonej do pochłaniania etylenu kolumny, zostaje rozcieńczony i przechodzi do destylatora, wydając tam alkohol lub eter w zupełnie czystym stanie, kwas zaś, odwadniający i czyszczący gaz destylowany, oddzielnie wydaje alkohole, odpowiadające owym związkom węglowym.

8. Sposób według zastrz. 1 — 7, tem znamieny, że rozcieńczony kwas siarkowy, pochodzący z destylatorów lub z aparatów do pochłaniania wyższych związków acetylenu i etylenu, oraz do odwadniania, zostaje, w celu ponownego zużycowania, skoncentrowany zapomocą gazu odwodnionego, opuszczającego aparaty pochłaniające etylen, oraz zapomocą ciepła gazów odlotowych z pieców.

9. Instalacja dla urzeczywistnienia sposobu według zastrz. 1 — 8, znamienna zespołem aparatów odwadniających i oddzielających etylen, oraz destylatorów, aparatów koncentrujących ciepło odlotowych gazów piecowych, wytwarzających przerabiany gaz i połączonych z aparatami odwadniającymi, i destylującymi w ten sposób, że kwas siarkowy, zawierający wodę z odwodnionego gazu, albo który należało rozcieńczyć dla hydrolizy kwasu etylo-siarkowego, powraca do stopnia koncentracji, pozwalającej zastosować go ponownie.

10. Instalacja, znamienna właściwościami, przedstawionymi na załączonym rysunku.

**Augustin Amédée Louis Joseph Damiens,
Marie Charles Joseph Elisée de Loisy
i Olivier Joseph Gislain Piette.**

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.

