

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 18889.

Kl. 12 o, 5/02.

The Distillers Company Limited
(Edinburgh, Wielka Brytania),
Walter Philip Joshua
(Londyn, Wielka Brytania),
Herbert Muggleton Stanley
(Surrey, Wielka Brytania)
i John Blair Dymock
(Surrey, Wielka Brytania).

Sposób wytwarzania alkoholi z olefinów.

Zgłoszono 3 lutego 1932 r.

Udzielono 31 sierpnia 1933 r.

Pierwszeństwo: 25 lutego 1931 r. (Wielka Brytania).

Wynalazek niniejszy dotyczy przetwarzania olefinów na alkohole, zwłaszcza etylenu na alkohol etylowy, zapomocą traktowania stężonym kwasem siarkowym.

Pochłanianie etylenu stężonym kwasem siarkowym z wytwarzaniem estrów etylowych kwasu siarkowego i otrzymywaniem z nich następnie alkoholu etylowego jest znane, lecz zgodnie z niniejszym wynalazkiem z olefinów wytwarza się alkohol

bezpośrednio, wprowadzając je w obecności pary wodnej w zetknięcie z kwasem siarkowym o mocy od 60 do 85%, znajdującym się na odpowiednim podłożu. Reakcja przebiega najlepiej w temperaturze od 140° do 160°C, lecz w żadnym razie nie wyżej ponad 200°, pod ciśnieniem atmosferycznym lub wyższym. Podłoże może być umieszczone w ogrzewanej rurze, przez którą przepuszcza się olefiny i parę wodną.

W razie potrzeby można stosować znane materiały, działające katalitycznie na pochłanianie etylenu przez stężony kwas. Jako taki katalizator szczególnie odpowiedni jest siarczan srebra.

Stosunek ilości pary wodnej do ilości olefinów można zmieniać, lecz najlepiej stosować taką ilość pary wodnej, żeby jej wystarczało z jednej strony do reakcji z olefinami, a z drugiej strony do podtrzymania odpowiedniego stężenia kwasu w danej temperaturze.

Jako podłoże dla kwasu może służyć np. pumeks w kawałkach.

Poniżej podano kilka przykładów sposobu wykonania wynalazku w praktyce wraz z otrzymanymi wynikami.

Przykład I. Ponad 150 cm³ pumeksu, zawierającego 60% na wagę kwasu siarkowego, przepuszczano mieszaninę pary wodnej i etylenu w stosunku 1½ części pary na 1 część etylenu, z szybkością 12,5 litra mieszaniny na godzinę w temperaturze 150°C pod ciśnieniem atmosferycznym. Wydajność reakcji wynosiła 0,89%. Pozostały etylen odprowadzano ponownie do obiegu.

Przykład II. Ponad 3,6 litra kwasu siarkowego i podłoża, przygotowanego jak w przykładzie I, przepuszczano mieszaninę pary i etylenu w stosunku 2 części etylenu na 1 część pary, z szybkością 90 litrów mieszaniny na godzinę (wyliczoną dla normalnej temperatury i ciśnienia), w temperaturze 145°C i pod ciśnieniem absolutnym 3 atm. Wydajność wynosiła do 1,3%, a zawartość alkoholu w kondensacie równała się 7,65%. Pozostały etylen odprowadzano zpowrotem do obiegu.

Przykład III. Ponad 3,6 litra kwasu siarkowego i podłoża, przygotowanego według przykładu I i II, przepuszczano mieszaninę etylenu i pary wodnej w stosunku 2 części etylenu na 1 część pary z szybkością 180 litrów na godzinę (wyliczoną dla temperatury normalnej i dla normalnego

ciśnienia), w temperaturze 170°C pod ciśnieniem absolutnym 15 atm. Wydajność sięgała 1,39%, a zawartość alkoholu w kondensacie wynosiła 7,15%. Pozostały etylen odprowadzano zpowrotem do obiegu.

Następne cztery przykłady wykazują skutek zastosowania katalizatora do pochłaniania olefinów z kwasem.

Przykład IV. Przygotowano katalizator, złożony ze 150 cm³ pumeksu (jako podłoża), zawierający 60% na wagę kwasu siarkowego oraz 5% siarczanu srebra, wyliczonych w stosunku do wagi pumeksu. Ponad tym katalizatorem przepuszczano mieszaninę etylenu i pary wodnej w stosunku 1 część etylenu na 1,5 części pary wodnej z szybkością 6,25 litra na godzinę pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze 145°C. Wydajność reakcji wynosiła 1,6%. Pozostały etylen odprowadzano zpowrotem do obiegu.

Przykład V. Ponad 3,6 litra katalizatora, przygotowanego według przykładu IV, przepuszczano mieszaninę etylenu i pary wodnej w stosunku 2 części etylenu na 1 część pary wodnej z szybkością 87 litrów na godzinę (wyliczoną dla normalnej temperatury i normalnego ciśnienia) pod absolutnym ciśnieniem 2 atmosfer i w temperaturze 145°C. Wydajność reakcji wynosiła 1,4%, a procentowa ilość alkoholu w kondensacie równała się 7,8%. Pozostały etylen odprowadzano zpowrotem do obiegu.

Przykład VI. Ponad tym samym katalizatorem przepuszczano mieszaninę etylenu i pary wodnej o takich samych proporcjach, jak w przykładzie V, z szybkością 180 litrów na godzinę (wyliczoną dla normalnego ciśnienia i normalnej temperatury) pod absolutnym ciśnieniem 9 atm w temperaturze 165°C. Wydajność przemiany wynosiła 1,58%, a zawartość procentowa alkoholu w kondensacie równała się 8,27%. Pozostały etylen odprowadzano zpowrotem do obiegu.

Przykład VII. Mieszaninę gazową, jak w przykładzie V, przepuszczano z tą samą szybkością ponad powyższym katalizatorem pod absolutnem ciśnieniem 15 atmosfer w temperaturze 170°C. Wydajność reakcji wynosiła 1,46%, a zawartość procentowa alkoholu w kondensacie równała się 7,56%. Pozostały etylen odprowadzano zpowrotem do obiegu.

Okazało się, że najlepszym stężeniem kwasu siarkowego, znajdującego się na podłożu, jest 60 do 70%, jednakże może ono dosięgać nawet 85%. Stężenie kwasu na podłożu zależy wyłącznie od cząstkowego ciśnienia pary wodnej w mieszaninie gazów, użytej w procesie, oraz od temperatury komory katalitycznej. Ze wzrastającym ciśnieniem cząstkowym pary wodnej przy stałej temperaturze katalizatora nastąpiłoby rozcieńczenie katalizatora, lecz stężenie kwasu można zpowrotem sprowadzić do żądanej wartości, podnosząc temperaturę reakcji. W odpowiednich warunkach temperatury i cząstkowego ciśnienia pary wodnej stężenie kwasu utrzymuje się na stałym poziomie przez czas nieograniczony, a tem samem zachowuje się aktywność katalizatora. Im wyższe jest ciśnienie cząsteczkowe użytej pary wodnej, tem wyższa powinna być temperatura naczynia reakcyjnego. W optymalnych warunkach temperatury i ciśnienia zwiększenie szybkości krążenia olefinu prowadzi do wyższej wydajności godzinnej alkoholu.

Sposób według wynalazku nie ogranicza się do wytwarzania alkoholu etylowego; w podobny sposób np. można wytwarzać alkohol izopropyłowy z propylenu oraz wyższe alkohole drugo i trzeciorzędne z odpowiednich olefinów.

Podczas obróbki wyższych homologów etylenu, jak np. propylenu i butylenu, temperatura i stężenie kwasu na podłożu po-

winny być tem słabsze, im wyższy jest ciężar cząsteczkowy olefinów.

Wreszcie wynalazek można stosować nietylko do czystych albo prawie czystych olefinów, lecz także do mieszanin gazowych albo parowych, zawierających olefiny.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania alkoholi z olefinów zapomocą kwasu siarkowego, znamienny tem, że mieszaninę olefinów z parą wodną wprowadza się w zetknięcie z kwasem siarkowym o stężeniu od 60 do 85%, znajdującym się na odpowiednim podłożu, w temperaturze nie przekraczającej 200°C, pod ciśnieniem atmosferycznem lub wyższem.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że ilość użytej pary wodnej dobiera się tak, aby starczyło jej z jednej strony na uwodnienie olefinów, a z drugiej zaś na utrzymanie stężenia kwasu na jednym poziomie.

3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamienny tem, że reakcji poddaje się mieszaninę gazów albo par, zawierającą olefiny.

4. Sposób według zastrz. 1 + 3, znamienny tem, że reakcję przeprowadza się w obecności znanych katalizatorów, przyspieszających pochłanianie olefinów przez kwas siarkowy, np. siarczanu srebrowego.

The Distillers
Company Limited.
Walter Philip Joshua.
Herbert Muggleton Stanley.
John Blair Dymock.
Zastępca: I. Myszczyński,
rzecznik patentowy.