

COAc 31/10



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 41617

Kl. 12 o, 5/02

Les Usines de Melle

Melle, Francja

Sposób otrzymywania izopropanolu albo eteru izopropylowego przez uwadnianie propylenu

Patent trwa od dnia 18 maja 1956 r.
Pierwszeństwo: 1 sierpnia 1955 r. (Francja).

Wynalazek dotyczy sposobu uwadniania propylenu.

W patencie francuskim nr 850938 opisano sposób przygotowywania alkoholi alifatycznych z niższych olefinów, w szczególności alkoholu izopropylowego z propylenu, przez przepuszczanie olefiny, ewentualnie w towarzystwie obojętnego gazu, przez gorącą kąpiel zawierającą katalizator uwadniania taki, jak kwas siarkowy, przy czym gazy wychodzące z kąpieli unoszą utworzony alkohol, który zostaje od tych gazów oddzielony przez przemycanie wodą lub innym odpowiednim rozpuszczalnikiem. Gazy, po dodaniu do nich olefiny, zostają z powrotem przepuszczone przez kapiel.

We wspomnianym patencie opisano specjalnie przypadek uwadniania propylenu przy użyciu kwasu siarkowego 60%-owego, w temperaturze 100°C.

Praktyka wykazuje, że przy postępowaniu opisanym wyżej wychodzący z kąpieli strumień gazu zawiera znaczną ilość pary wodnej. W ce-

lu zrównoważenia tej straty wody i utrzymania koncentracji kąpieli na właściwym poziomie, trzeba wprowadzać do kąpieli ilość wody równą ilości, która ubyła, oraz ilość odpowiadającą tworzeniu się izopropanolu. Przy unoszeniu tej wody w postaci pary, następuje pochłanianie kalorii i w końcu staje się potrzebne dostarczenie kąpieli uwadniającej ilości ciepła odpowiadającej ciepłu parowania wody uniesionej przez gaz.

Stwierdzono, że można zaradzić tej niedogodności przez utrzymywanie w kąpieli uwadniającej propylen wyższego stężenia kwasu siarkowego oraz zastosowanie niższej temperatury przez co zmniejsza się znacznie prężność pary wodnej w kąpieli, a tym samym i ilość wody uchodzącej w postaci pary. Wynalazek dotyczy zwłaszcza stosowania kąpieli, w której stosunek $H_2SO_4/H_2O + H_2SO_4$ wynosi około 70–80%, najkorzystniej 75% wagowo, i utrzymywania tej kąpieli w temperaturze rzędu 70–80°C, zwłaszcza około 75°C.

Przy zastosowaniu, zgodnie z wynalazkiem, wyżej opisanych ogólnych warunków reakcji, tworzy się, prócz izopropanolu, eter dwuizopropylowy w ilości tym większej im wyższe jest stężenie kwasu siarkowego. Przy zastosowaniu kwasu 75%-owego i temperatury 75°C tworzy się dwa razy więcej eteru, niż alkoholu.

Inna cecha wynalazku polega na specjalnym sposobie przemycania, pozwalającym na zatrzymanie tego z dwóch produktów uwadniania, który się pragnie otrzymać, pozostawiając drugi produkt, w postaci pary w gazach pozostających w obiegu.

Gdy żądanym produktem jest izopropanol, używa się wody jako cieczy do przemycania gazowej mieszaniny wydobywającej się z kąpieli uwadniającej, przy czym pożądaną jest temperatura wody rzędu 10°C. W tych warunkach całość izopropanolu zawarta w gazach zostaje rozpuszczona, podczas gdy większa część nierozpuszczalnego w wodzie eteru dwuizopropylowego, pozostającego w stanie pary, zostaje przez gazowy strumień doprowadzana z powrotem do kąpieli uwadniającej, by ulec w niej ostatecznie przemianom na izopropanol. Z wodnego roztworu izopropanolu nie zawierającego więcej, niż 3—4% eteru dwuizopropylowego, można ten ostatni wydzielić przez destylację i z powrotem doprowadzić do kąpieli. Pozostały wodny roztwór izopropanolu destyluje się następnie i zbiera na początku azeotrop izopropanolu i wody.

W ten sposób dochodzi się ostatecznie do całkowitego przekształcenia propylenu na izopropanol, pomimo, iż zastosowane warunki uwadniania sprzyjają tworzeniu się eteru.

Jeżeli przeciwnie, w tych samych warunkach postępowania pragnie się wytworzyć eter dwuizopropylowy, stosuje się jako ciecz do przemycania izopropanol zamiast wody. W tych warunkach eter zostaje całkowicie zatrzymany i wystarcza oddzielenie go przez destylację od izopropanolu, który powraca jako ciecz do przemycania. Ostatecznie, z aparatu wychodzi tylko eter, który pragnie się wytwarzać.

Pożądane jest użycie izopropanolu jako cieczy do przemycania w postaci częściowo uwodnionej, w temperaturze tak uregulowanej, by gazy powracające do kąpieli zawierały taką samą ilość izopropanolu co i gazy wydobywające się z kąpieli. Można, zwłaszcza zastosować azeotrop izopropanolu i wody, (z 13% wody) otrzymany bezpośrednio przez destylację wodnego roztworu izopropanolu.

Sposobem według wynalazku można zatem

dowolnie otrzymywać bądź alkohol izopropylowy, bądź eter dwuizopropylowy.

W obydwóch przypadkach, dzięki zastosowanym warunkom koncentracji i temperatury, jedynie bardzo mało pary wodnej zostaje uniesione przez gazy. Prężność pary wodnej w kwasie siarkowym 75%-owym w temperaturze 75°C wynosi 10 mm słupa rtęci, podczas gdy w kwasie 60%-owym w temperaturze 100°C wynosi ona około 170 mm słupa rtęci. Widocznym jest przeto, że ilość uniesionej pary wodnej jest w sposobie według wynalazku o wiele mniejsza niż w sposobie opisanym w wyżej przytoczonym patencie francuskim.

Jest jednak potrzebnym przewidywanie dodatku wody w celu zrównoważenia strat powstałych wskutek unoszenia i tworzenia się alkoholu i eteru oraz utrzymanie w ten sposób koncentracji kąpieli.

Zgodnie z wynalazkiem gazy po przemyciu, a przed ich powrotem do kąpieli uwadniającej, zostają w celu nasycenia ich parą wodną wprowadzone w zetknięcie z letnią wodą o temperaturze około 30—40°C.

Z roztworu pochodzącego z czynności przemycania otrzymuje się podczas jego destylacji gorącą wodę (pozostałości z kolumny do izopropanolu lub woda ze skraplaczy) w dostatecznej ilości do zasilania tego saturatora i otrzymania w ten sposób darmo dodatku wody w postaci pary. W poprzednim sposobie takie postępowanie nie było możliwe, ponieważ z jednej strony, trzeba by rozporządzać o wiele gorętszą wodą, aby obciążyć gazy znacznie większą ilością pary wodnej, a z drugiej strony, zużycie kalorii w systemie destylacyjnym było mniejsze od potrzeb, co czyniło niemożliwym odzyskanie potrzebnych kalorii z utraconego ciepła.

W przypadku wytwarzania eteru dwuizopropylowego, gdy, jak wyżej wspomniano przemycza się za pomocą izopropanolu, można również wprowadzać dodatek wody przez nasycenie par i gazów parą wodną, poza tym można uregulować temperaturę izopropanolu użytego do przemycania w ten sposób, by gazy i pary po przemycaniu zawierały prawie taką samą ilość izopropanolu co gazy i pary, które wydobywają się w kąpieli uwadniającej.

Na rysunku fig. 1 przedstawia schemat aparatury, którą można stosować do wykonywania sposobu według wynalazku w przypadku wytwarzania alkoholu izopropylowego, zaś fig. 2 — schemat aparatury w przypadku wytwarzania eteru dwuizopropylowego.

Kąpiel uwadniająca umieszczona jest w apar-

cie 1, jakiegokolwiek typu odpowiedniego, do wprowadzania propylenu w ścisłe zetknięcie z cieczą stanowiącą kąpiel. Zetknięcie to może być ułatwione za pomocą mieszadła takiego, jak turbina do emulgowania gazu w cieczy, lub za pomocą porowatych płyt.

Propylen, ewentualnie w mieszaniu z obójnym gazem, wprowadza się do aparatu 1 za pomocą wentylatora 2. Uchodzi on z aparatu 1 unosząc izopropanol, eter dwuizopropylowy i wodę. Mieszaninę tę, po ochłodzeniu w wymienniku 9 (z przepływem zimnej wody, zwłaszcza o temperaturze 20–25°C) wprowadza się do wieży lub kolumny płuczającej 3, zraszanej z góry zimną wodą, następnie do saturatora 4, po czym zostaje ona zassana przez wentylator 2. Saturator 4, który może być na przykład kolumną wypełnioną, pierścieniami Raschiga, jest zasilany przez przewód 10 letnią wodą, a wychodząca z niego woda może być skierowana poprzez ochładzacz 11 do kolumny 3, gdzie zostaje użyta jako ciecz do przemywania. Można jednakże, jeżeli do zasilania kolumny 3 rozporządza się wodą dostatecznie miękką i zimną, odrzucać wodę wychodzącą z saturatora 4 lub użyć ją do innych celów.

Świeży propylen wprowadza się przez przewód 5, zaś przez przewód 6 można część jego odpuszczać w celu utrzymania określonej koncentracji czystego propylenu w obwodzie. Koncentrację propylenu można utrzymywać w granicach 60–95%, lecz najkorzystniejszą jest koncentracja 75–85%.

Przed wentylatorem 2 przewidziany jest podgrzewacz 16, służący do podgrzewania gazów, przed ich powrotem do kąpeli uwalniającej, do temperatury około 60°C, po czym ciepło wydzielone w czasie reakcji dostarcza resztę kalorii potrzebnych do utrzymania kąpeli w pożądanej temperaturze około 75°C.

Ciecz do przemywania z kolumny 3 przechodzi do środkowej części kolumny destylacyjnej 7, w której w pierwszym rzędzie oddestylowuje eter dwuizopropylowy i po skropleniu częściowo powraca do kolumny 7, a częściowo odprowadzany jest rurą 12 do aparatu 1. Wolną od eteru dwuizopropylowego mieszaninę wody i izopropanolu odciąga się u podstawy kolumny 7 i wprowadza do środkowej części kolumny destylacyjnej 8. U góry tej ostatniej, po skropleniu się par, otrzymuje się z przewodu 13 azeotrop izopropanolu i wody, a u podstawy odciąga się gorącą wodę.

W celu odzyskania kalorii, wodę tę, przez rurę 14 kieruje się do wymiennika 15. Wychodzą-

cą z tego wymiennika jeszcze letnią wodę używa się następnie do zasilania przez przewód 10 saturatora 4.

Przykład I. Otrzymywanie izopropanolu: Aparat 1 zawiera 500 kg kąpeli o następującym składzie:

kwask siarkowy	60 kg
woda	20 „
izopropanol	20 „

Utrzymuje się temperaturę kąpeli 75°C przez uregulowanie temperatury gazów wchodzących do kąpeli na około 60°C za pomocą ogrzewanego parą wymiennika 16.

Wentylator 2 wprowadza do aparatu 1 w ciągu godziny 1000 m³ gazu zawierającego 80% propylenu, a kolumna 3 do przemywania zraszana jest 500 litrami na godzinę wody ochłodzonej do temperatury 10°C. Temperaturę gazów wychodzących z saturatora 4 utrzymuje się na wysokości 36°C przez zraszanie gorącymi pozostałościami pochodzącymi z kolumny 8, po przejściu tych pozostałości przez wymiennik 15. Przez przewód 5 dochodzi na godzinę 27 m³ świeżego 95%-owego propylenu, a przez przewód 6 odpuszcza się na godzinę 6,8 m³ gazu zawierającego 80% propylenu, który idzie z powrotem do koncentracji, na propylen 95%-owy.

U góry kolumny 7 odbiera się na godzinę 2 kg eteru dwuizopropylowego, który wraca z powrotem do aparatu 1.

U góry kolumny 8 otrzymuje się godzinę 58 kg mieszaniny azeotropowej wody i izopropanolu.

Przykład II. Otrzymywanie eteru dwuizopropylowego.

Stosuje się aparat przedstawiony na fig. 2. Aparat 1 zawiera 250 kg kąpeli, o temperaturze i składzie takimi samymi jak w przykładzie I.

Wentylator*2 wprowadza do aparatu 1 w ciągu godziny 500 m³ gazu zawierającego 80% propylenu, a kolumna 3 do przemywania zraszana jest 400 litrami na godzinę izopropanolu zawierającego 10% wody, ochłodzonego uprzednio do temperatury 10°C przez przejście przez wymienniki 15 i 17.

Gazy wychodzące z kolumny do przemywania zraszane są w saturatorze 4 gorącą wodą, która krąży w zamkniętym obwodzie obejmującym saturator, pompę 18 i wymiennik 19. Kalorie potrzebne temu ostatniemu dostarczane są przez gorące wody pobierane z kondensatora destylacji. W celu zrównoważenia strat przewidziany jest dodatek wody przez przewód 20. Temperaturę gazów wychodzących z saturatora 4 utrzymuje się na wysokości 34°C.

Przez przewód 5 wprowadza się na godzinę 32 m³ świeżego 95%-owego propylenu, a przez przewód 6 odpuszcza się na godzinę 8 m³ gazu zawierającego 80% propylenu, który idzie z powrotem do koncentracji na propylen 95%-owy.

Odpywająca u podstawy kolumny do przemywania uwodniona mieszanina izopropanolu i eteru dwuizopropylowego przechodzi poprzez wymiennik 15 do środkowej części kolumny 7, u góry której odbiera się trójskładnikową mieszaninę wody, eteru izopropylowego i izopropanolu. Po skropleniu, mieszanina ta przechodzi do rozdzielacza 21, z którego w postaci górnej warstwy odciąga się na godzinę 50 kg 91%-owego eteru, nadwyżka zaś wraca z powrotem do kolumny. Przez rurę 23 odprowadza się część warstwy wodnistej, nadwyżka zaś również powraca na górę kolumny w celu utrzymania stałej procentowości izopropanolu użytkowanego do przemywania. Odciągnięty przewodem 22 eter dwuizopropylowy obrabia się w dalszym ciągu znanymi środkami w celu otrzymania bezwodnego eteru.

Również odciągana przez przewód 23 woda zostaje obrobiona w celu odzyskania zawartych w niej produktów.

U podstawy kolumny 7 wypływa izopropanol zawierający 10% wody, który użytkowany jest do przemywania w kolumnie 3.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania izopropanolu albo eteru izopropylowego przez uwadnianie propylenu drogą wprowadzania w zetknięcie w temperaturze 70—80°C nadmiaru propylenu z 70—80%-owym wodnym roztworem kwasu siarkowego, a następnie przemywanie utworzonej mieszaniny gazów i par i zwracania jej po przemyciu z powrotem do procesu, znamienny tym, że proces prowadzi się dowolnie albo w kierunku otrzymywania prak-

tycznie wyłącznie izopropanolu, albo tylko eteru izopropylowego, przy czym w celu wyłącznego otrzymania izopropanolu gazy przemywa się zimną wodą, rozpuszczającą alkohol i nieco eteru, który następnie zostaje oddzielony od alkoholu i doprowadzony do kąpieli z kwasu siarkowego, podczas gdy nierozpuszczony eter przeprowadza się również z powrotem do kąpieli wraz z przemytymi gazami, a w celu otrzymania praktycznie tylko eteru izopropylowego wymywa się go z gazów za pomocą czystego albo uwodnionego izopropanolu, który służy tylko do usuwania z gazów eteru izopropylowego, podczas gdy izopropanol wytworzony w procesie wraca z powrotem wraz z przemytymi gazami do kąpieli z kwasu siarkowego.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że mieszaninę gazów i par po przemyciu, a przed ponownym zetknięciem z wodnym roztworem kwasu siarkowego, wprowadza się w ścisłe zetknięcie z letnią wodą, zwłaszcza o temperaturze 30—40°C, w celu nasycenia jej parą wodną, przez co zostaje doprowadzona uzupełniająca woda do kwasu odpowiadająca stratom powstającym przez unoszenie i przez tworzenie się alkoholu i eteru.
3. Sposób według zastrz. 2, znamienny tym, że letnią wodę stanowi pozostałość po destylacji cieczy użytej do przemywania gazów, po oddaniu przez nią przed tym znacznej ilości zawartego w niej ciepła.
4. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tym, że przy wyłącznym wytwarzaniu izopropanolu stosuje się jako wodę do przemywania wyłącznie lub częściowo wodę, która w stanie letnim, służyła do nasycania mieszaniny gazów i par parą wodną i którą oziębiono.

Les Usines de Melle
Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych

Fig. 1

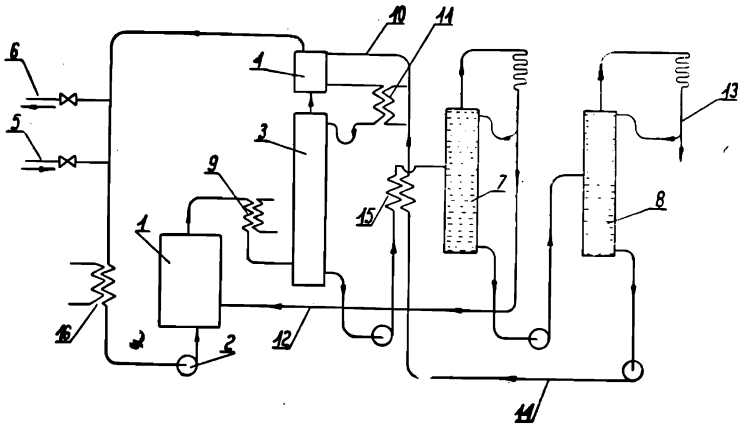


Fig. 2

