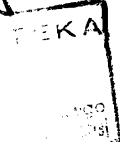


Warszawa, 10 maja 1935 r.

URZĄD PATENTOWY



C12 & 1/02



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 21335.

Kl. 6 b, 25.

Reichsmonopolverwaltung für Branntwein
(Berlin, Niemcy).

**Sposób odwadniania alkoholu etylowego i metylowego zapomocą destylacji azeotropowej
oraz urządzenie do wykonywania tego sposobu.**

Zgłoszono 22 sierpnia 1932 r.

Udzielono 10 kwietnia 1935 r.

Pierwszeństwo: 12 stycznia 1932 r. dla zastrz. 1, 2; 15 marca 1932 r. dla zastrz. 3, 12; 8 kwietnia 1932 r. dla zastrz. 4—8; 11 maja 1932 r. dla zastrz. 9; 1 czerwca 1932 r. dla zastrz. 10, 11 (Niemcy).

Sposób odwadniania alkoholi zapomocą destylacji azeotropowej wymaga stosowania specjalnej aparatury. Do destylacji ciągłej stosuje się kolumnę, zaopatrzoną w dna, czyli półki, do której wprowadza się w górnej części środek odwadniający, np. benzen, a poniżej — odwadniany alkohol. Tworzy się przytem potrójna mieszanina azeotropowa, w danym razie składająca się z alkoholu, benzenu i wody, która zawiera jako składnik wodę z alkoholu i którą stale odprowadza się w górnej części kolumny do skraplacza, z którego częściowo kieruje się ją ponownie do kolumny, a częściowo przez

chłodnicę prowadzi do przeróbki. Odwodniony alkohol odpływa w dolnej części kolumny po wydzieleniu wody i środka odwadniającego podczas spływania wdół z przegrody na przegrodę.

Część potrójnej mieszaniny, przeznaczonej do przeróbki, wprowadza się do rozdzielacza, w którym dekantuje się, czyli rozdziela się ona na warstwę, bogatą w wodę, i warstwę, ubogą w wodę. Warstwę, ubogą w wodę, zawierającą przeważnie środek odwadniający, doprowadza się ponownie bezpośrednio do kolumny odwadniającej, podczas gdy warstwę, bogatą w wodę,

poddaje się specjalnej przeróbce, w celu wydzielania z niej wody, pochodzącej z alkoholu, przerabianego na alkohol absolutny, i usunięcia jej z urządzenia.

Z uwagi na to, iż warstwa, bogata w wodę, zawiera, przy stosowaniu dotychczas używanych środków odwadniających, znaczne ilości środka odwadniającego, należy wpierw wydzielić środek odwadniający, zanim przystąpi się do usunięcia wody. Istnieją dwie możliwości w tym kierunku, a mianowicie, albo warstwę, bogatą w wodę, płóczy się w oddzielnym naczyniu i osiąga przez to oddzielenie nierozpuszczalnego w wodzie środka odwadniającego od alkoholu, zawierającego wodę (patent niemiecki Nr. 540443), albo też środek odwadniający oddestylowuje się w kolumnie pomocniczej od uwodnionego alkoholu (patenty: niemieckie Nr. 487514 i 489720, brytyjski Nr. 215716, francuski Nr. 578306). W obu przypadkach stęża się uwodniony alkohol w od-

dzielnej kolumnie do 94% wagowych i usuwa wodę z aparatury.

Jako środki odwadniające stosuje się głównie benzen lub benzynę, albo mieszaninę benzenu i benzyny (J. L. Gendre, Journal für praktische Chemie 1931, t. 130, str. 23 — 24).

Głównymi czynnikami, decydującymi o przydatności środka odwadniającego, jest rodzaj dekantacji i skład azeotropowej mieszaniny, która jako składnik zawiera środek odwadniający. Według dotychczasowych poglądów środek odwadniający jest tem odpowiedniejszy, im więcej wody zawiera podwójna mieszanina w warstwie, bogatej w wodę, oraz nadto im więcej przestrzeni zajmuje woda z ogólnej przestrzeni, jaką zajmuje warstwa, bogata w wodę. Te dwa czynniki określa się nazwami „ekonomja odwadniania” oraz „ekonomja dekantacji”, przyczem

„Ekonomja odwadniania” =

$$\frac{\text{procentowa zawartość wody w warstwie, bogatej w wodę}}{\text{setne części objętościowe potrójnej mieszaniny}}$$

„Ekonomja dekantacji” =

$$\frac{\text{objętość bogatej w wodę warstwy}}{\text{zawartość wody w warstwie, bogatej w wodę.}}$$

W idealnym przypadku „ekonomja odwadniania” równa się 100, a „ekonomja dekantacji” = 1.

Cała mieszanina potrójna składałaby się wówczas z wody, a warstwa, bogata w wodę, składałaby się również z samej wody. Środek odwadniający, który odpowiadałby temu idealnemu przypadkowi, musiałby wykazywać takie zalety, iż z jednej strony otrzymywanoby małą ilość warstwy bogatej w wodę, poddawaną przeróbce, ponieważ warstwa ta składałaby się przeważnie z wody i zawierałaby ślady środka odwadniającego oraz alkoholu, jako niepożądane materiały fo-

warzyszące, a z drugiej strony posiadałby tę zaletę, że konieczne dotychczas, przed stężaniem alkoholu, wydzielenie środka odwadniającego przez destylację lub wypłukiwanie byłoby zbyteczne.

Prócz wymienionych zalet powinien ponadto środek odwadniający być obojętnym wobec alkoholu, nie rozkładać się w podwyższonych temperaturach oraz posiadać możliwie małe ciepło właściwe cieczy. Dotychczas używane środki odciągające odpowiadają niedostatecznie przytoczonym wymaganiom, jak to widoczne jest z poniżej załączonej tablicy:

	ekonomia odwadniania	ekonomia dekantacji	ciepło właściwe	ciepło paro- wania 1 kg
benzen	5,1	$16:5,1 = 3,14$	0,436	94,55
benzyna	6,6	$37:6,6 = 5,5$	0,578	76,7
benzen-ben- zyna	5,4	$18:5,4 = 3,33$	0,483	88,6
przypadek idealny	100	1	0	0

Z przykładu z mieszaną benzen-benzyna, używaną przeważnie w praktyce do odwadniania alkoholu etylowego, widać, na podstawie liczb „ekonomii dekantacji”, iż w 18 częściach objętościowych warstwy, bogatej w wodę, znajdują się tylko 5,4 części objętościowych wody; pozostała reszta zawiera 4 części objętościowe środka odwadniającego i 8,6 części objętościowych alkoholu etylowego. A zatem warstwa bogata w wodę zawiera 30% objętościowych wody, 22% objętościowych środka odwadniającego oraz 48% objętościowych alkoholu etylowego.

Wskutek stosunkowo dużej zawartości środka odwadniającego w warstwie, bogatej w wodę, konieczne jest już wspomniane oddzielenie środka odwadniającego przez destylację lub przemywanie wodą, przed oddzieleniem wody od alkoholu, to znaczy przed stężaniem alkoholu w kolumnie do 94% wagowych. Gdyby warstwę, bogatą w wodę, poddano bez usunięcia środka odwadniającego destylacji w kolumnie, wydzielanie wody nastąpiłoby z wielką trudnością. W kolumnie odbywałyby się bowiem dwa procesy zasadniczo przeciwdziałające sobie. Wskutek obecności środka odwadniającego tworzyłaby się najpierw znana potrójna mieszanina azeotropowa, z którą woda dostawałaby się do górnej części kolumny, podczas gdy przy zwykłym sposobie destylacji, przeprowadzanym w celu stężenia alkoholu, woda o punkcie wrzenia 100°C , wyższym od punktu wrzenia alkoholu (alkohol etylowy = $78,3^{\circ}\text{C}$) pozostaje w dolnej części kolumny, gromadząc się u spodu, skąd

się ją odprowadza. A zatem oddzielanie wody byłoby bardzo hamowane, jeśli nawet nie całkowicie niemożliwe.

W przeciwstawieniu do stanu wyżej opisanego, celem wynalazku niniejszego było znaleźć takie środki odwadniające, które wykazują korzystniejszą „ekonomię odwadniania” oraz „ekonomię dekantacji” oraz niskie wartości ciepła właściwego i ciepła parowania. Spodziewano się, że w ten sposób nie tylko znacznie uprości się sposób odwadniania oraz urządzenie, służące do tego celu, np. przez pominięcie płóeczki względnie kolumny pomocniczej do wydzielania środka odwadniającego z warstwy, bogatej w wodę, lecz także znacznie zaoszczędzi się parę wodną. W miarę możliwości usiłowano wyciągnąć ostatecznie konsekwencje z uzyskania zjawiska azeotropii w celu odwadniania alkoholu.

Poniżej podaje się wyniki tych badań oraz oparty na nich uproszczony azeotropowy sposób odwadniania alkoholu.

W myśl tych doświadczeń np. tróchloroetylen ($\text{CHCl} = \text{C} \cdot \text{Cl}_2$) wykazuje znacznie lepsze właściwości jako środek odwadniający, niż przeważnie stosowana dotychczas mieszanina benzyny i benzenu. Chociaż tróchloroetylen jest daleki od wyżej podanego przypadku idealnego, możliwe jest jednak użycie tego środka w celu osiągnięcia uproszczonego i ekonomiczniejszego odwodnienia, opartego na azeotropii.

Tróchloroetylen, jako środek, odwadniający alkohol etylowy, wykazuje następujące liczby charakterystyczne:

„ekonomia odwadniania” = 5; „ekono-

mja dekantacji" = $13 : 5 = 2,6$; ciepło właściwe = $0,228$; ciepło parowania $\text{kg} = 56,5$.

Z podanych wartości ekonomji dekantacji trójchloroetylenu wynika, że w 13 częściach objętościowych warstwy, bogatej w wodę, znajduje się 5 części objętościowych wody; pozostałość składa się z 0,8 części objętościowych trójchloroetylenu i 7,2 części objętościowych alkoholu etylowego. Procentowy skład warstwy, bogatej w wodę, jest następujący: 38% części objętościowych wody, 6,15% części objętościowych trójchloroetylenu i 55,35% części objętościowych alkoholu etylowego.

Korzyści stosowania trójchloroetylenu w porównaniu ze stosowaniem mieszaniny benzyna-benzen polegają na tem, że warstwa, bogata w wodę, zawiera znacznie mniej środka odwadniającego oraz że otrzymuje się jej znacznie mniej, pomimo, że odwadnianie trójchloroetylenem nie ustępuje odwadnianiu mieszaniną, zawierającą benzynę i benzen. Próby destylacji wykazały, że ciągła przeróbka tej bogatej w wodę warstwy względnie wydzielenie wody z alkoholu udaje się, gdy jako środek odciągający stosuje się takie płyny, jak np. trójchloroetylen, które przy dekantacji potrójnej mieszaniny w warstwie, bogatej w wodę, pozostają w tak małych ilościach, że możliwe jest bezpośrednie stężenie alkoholu, zawierającego wodę, w warstwie, bogatej w wodę. W górnej części kolumny uzyskano np. alkohol, stężony do 94% wagowych, którego punkt wrzenia zapomocą drobnej zawartości trójchloroetylenu obniżony został do 75°C ; na dnie kolumny gromadziła się woda, pozbawiona alkoholu oraz trójchloroetylenu.

W pewnych przypadkach można uprościć przeprowadzanie sposobu w aparaturze, gdy objętość ciała odciągającego w bogatej w wodę warstwie zostaje zmniejszona zapomocą małego dodatku wody, przyczem ciało, odciągające wodę, nie musi być usunięte bez reszty z warstwy, zawierającej wodę.

Również ciągły sposób odwadniania alkoholu zapomocą trójchloroetylenu udaje się bez trudności, należy jednakże zważać przytem, aby alkohol absolutny destylował całkowicie wolny od trójchloroetylenu, ponieważ nawet ślady gatunkowo cięższego trójchloroetylenu (ciężar właściwy 1,47) w absolutnych alkoholach (np. alkoholu etylowym o ciężarze właściwym = $0,79425$) ujemnie oddziaływa na moc alkoholu. W górnej części kolumny odbiera się mieszaninę potrójną, wrzącą w $67,25^{\circ}\text{C}$, o składzie: 69,4% części objętościowych trójchloroetylenu, 6,8% części objętościowych wody, 23,8% części objętościowych alkoholu etylowego, która rozdziela się po skropleniu na dwie warstwy, z których górna warstwa, bogata w wodę, zawiera 0,8% objętościowych trójchloroetylenu, 5% objętościowych wody, 7,2% objętościowych alkoholu etylowego, razem 13,0%; warstwa zaś dolna, uboga w wodę, zawiera 68,6% objętościowych trójchloroetylenu, 1,8% objętościowych wody, 16,6% objętościowych alkoholu etylowego.

Uwagi godny jest również fakt, iż praca kolumny wymaga stosunkowo mało płynu, skierowywanego zpowrotem, aby odbywała się bez zarzutu. Podczas gdy przy zwykłych destylacjach alkoholi konieczne jest skierowywanie zpowrotem cieczy w stosunku 1 : 5, to znaczy, że z 5 części objętościowych skroplonej cieczy doprowadza się 4 części objętościowych zpowrotem do kolumny, a tylko 1 część objętościową odprowadza z kolumny, wystarczy przy azeotropowej destylacji zapomocą trójchloroetylenu, aby stosunek ilościowy zawracanego płynu skroplonego wynosił 2 : 1. U dna kolumny gromadzi się alkohol bezwodny, praktycznie biorąc wolny od trójchloroetylenu.

Jednakże badania szeregu kwestyj nie wyczerpano na tem. Jeśli sposób ma dawać dobre rezultaty, należy również rozstrzygnąć kwestję usuwania alkoholu metylowego. Jak wiadomo, alkohol metylowy jest ubocznym składnikiem przeważnej ilości spirytusów

surowych i wpływa niekorzystnie na dekantację mieszaniny potrójnej, jeśli się nagromadzi w większych ilościach w aparaturze. Takie nagromadzenie musi nastąpić, ponieważ alkohole, odwodnione sposobem azeotropowym, odbierane u dna kolumny, nie wykazują alkoholu metylowego, a metanol, zawarty w odwadnianych alkoholach, uchodzi wraz ze środkiem odwadniającym jako potrójna mieszanina azeotropowa (alkohol, woda, środek odwadniający) o najniższym punkcie wrzenia w górnej części kolumny razem z mieszaniną potrójną i w obiegu kołowym przez rozdzielacz i kolumnę stężającą wraca do kolumny odwadniającej. Stałe usuwanie alkoholu metylowego jest warunkiem koniecznym, jeśli sposób azeotropowy ma być przeprowadzony bez przeszkód w ruchu.

Lecz nie tylko sposób wydzielania, ale także jakość otrzymywanego przytem alkoholu metylowego, ma decydujące znaczenie pod względem wartości przemysłowej sposobu azeotropowego, ponieważ ilości otrzymywanego dziennie alkoholu metylowego są dość znaczne, tak iż powinny być zużytkowane. Otrzymane ilości metanolu stosuje się najlepiej razem z bezwodnym alkoholem etylowym jako środek napędny. W tym przypadku musi jednakże alkohol metylowy, tak samo jak alkohol etylowy, destylować w stanie bezwodnym. Osiąga się to przez zwykłą destylację, jeśli nie jest obecny alkohol etylowy. Problem wydzielania alkoholu metylowego w postaci wolnej od alkoholu etylowego rozwiązano w myśl wynalazku w ten sposób, iż drobne ilości trójchloroetyleny, wprowadzane przy przeróbce warstwy, bogatej w wodę, mieszaniny potrójnej, zawierającej metanol, stosuje się do wytworzenia podwójnej mieszaniny azeotropowej o najniższej temperaturze wrzenia $60,25^{\circ}\text{C}$, zawierającej 49 części objętościowych alkoholu metylowego i 51 części objętościowych trójchloroetyleny.

W celu osiągnięcia tego rodzaju destyla-

cji w jednej kolumnie, konieczna była specjalna konstrukcja kolumny, przyczem jednakże nie zwiększono znacznie zużycia pary. Liczbę przegród kolumny rektyfikacyjnej zwiększono z 36 do 55, a przeogrody 36-tą i 55-tą wyposażono każdą w jedną rurę, prowadzącą alkohol. Każda z tych rur prowadzi alkohol do skraplacza, przyczem jeden ze skraplaczy zasila 35-tą przeogrodę, a drugi skraplacz — 54-tą przeogrodę cieczą, skierowywaną zpowrotem. Przy takim urządzeniu destylacji przebieg odbywa się w następujący sposób. Warstwę, bogatą w wodę, wprowadza się w dolnej trzeciej części kolumny (13 przeogroda), aż do drugiej trzeciej części (36 przeogroda) odbywa się stężanie wodnego alkoholu etylowego, zawartego prócz środka odwadniającego w warstwie, bogatej w wodę. Z 36-tej przeogrody odbiera się 94%-wy etanol, podczas gdy u dna kolumny odprowadza się lutrynek. Alkohol metylowy oraz trójchloroetylen, wprowadzone z bogatą w wodę warstwą do kolumny, wznoszą się w dalszym ciągu aż do górnej części kolumny, ponieważ punkt wrzenia ich mieszaniny ($60,2^{\circ}\text{C}$) znajduje się poniżej punktu wrzenia potrójnej mieszaniny: etanol-woda-trójchloroetylen ($67,25^{\circ}\text{C}$) oraz podwójnej mieszaniny: etanol-trójchloroetylen ($70,9^{\circ}\text{C}$), a także alkoholu etylowego ($78,3^{\circ}\text{C}$). Z górnej części kolumny otrzymuje się mieszaninę podwójną o składzie: 49% objętościowych metanolu i 51% objętościowych trójchloroetyleny. Działanie kolumny, w której połączono destylację zwykłą (stężanie etanolu do 94% wagowych) z destylacją azeotropową (wydzielanie metanolu jako podwójnej mieszaniny: metanol-trójchloroetylen) wzmagają się znacznie w ten sposób, iż do kolumny kieruje się zpowrotem dwie ciecze o różnym składzie. 36-tą przeogrodę zasila się 94% etanolem, zawierającym nieco trójchloroetyleny, a 55-tą przeogrodę — podwójną mieszaniną: metanol-trójchloroetylen.

W celu uzyskania metanolu, zawartego

w ubogiej w wodę warstwie mieszaniny potrójnej, doprowadza się ją całkowicie albo częściowo do górnej trzeciej części kolumny. Metanol oraz potrzebna do wytworzenia podwójnej mieszaniny azeotropowej ilość trójchloroetyleny wznoszą się do wierzchołka kolumny, skąd się je odbiera, podczas gdy nadmiar trójchloroetyleny i etanol odbiera się na 36-tej przegrodzie razem z 94% etanolem. Znaczenie wydzielania alkoholu metylowego z ubogiej w wodę warstwy jest zrozumiałe, jeśli się rozważy, że rzeczywista czyli nieprocentowa zawartość alkoholu metylowego w ubogiej w wodę warstwie jest większa niż w warstwie, bogatej w wodę, ponieważ uboga w wodę warstwa stanowi pod względem ilości większą część mieszaniny potrójnej, niż warstwa, bogata w wodę. Zakładając, że warstwa, bogata w wodę, zawiera 7% objętościowych metanolu, a warstwa, uboga w wodę, 2% objętościowe metanolu, otrzymuje się rzeczywistą, a nie procentową zawartość metanolu w obu warstwach, mianowicie górna warstwa zawiera 13% objętościowych, a dolna 87% objętościowych (100 litrów potrójnej mieszaniny rozdziela się przez dekantację na 13 litrów warstwy, bogatej w wodę, o zawartości 0,9 litrów metanolu i 87 litrów warstwy, ubogiej w wodę, o zawartości 1,7 litrów metanolu). Podwójną mieszaninę metanolu i trójchloroetyleny płóczy się w celu wydzielania metanolu wodą i wodny roztwór metanolu odwadnia się następnie przez zwykłą destylację.

Zamiast trójchloroetyleny można we wszystkich przypadkach stosować również inne ciecze, które przy dekantacji mieszaniny potrójnej pozostają w warstwie, zawierającej wodę w tak małych ilościach, iż stężenie wodnego roztworu alkoholu w warstwie, zawierającej wodę, jest możliwe w drodze bezpośredniej.

Na rysunku przedstawiono na fig. 1 — 3 trzy urządzenia do przeprowadzenia sposobu niniejszego. Według fig. 1 spirytus nieoczyszczony prowadzi się ze zbiornika G

przewodem rurowym 1 najpierw do podgrzewacza J^1 , a następnie do kolumny odwadniającej A, przyczem przy przejściu przez podgrzewacz J^1 spirytus nieoczyszczony pochłania ciepło gorącego alkoholu absolutnego, odbieranego z kolumny A. W górnej części kolumny A znajduje się mieszanina potrójna o wyżej podanym składzie, przechodzi ona następnie przewodem 3 najpierw do skraplacza D. Stąd odbiera się część skroplonej mieszaniny przez przewód 4 i przez chłodnicę E i doprowadza wreszcie do rozdzielacza H, w którym rozdziela się na dwie warstwy, przyczem druga część mieszaniny potrójnej, skroplonej w skraplaczu D, wraca przewodem 3a do kolumny A. Część dolnej warstwy mieszaniny potrójnej, ubogiej w wodę, dekantowanej w rozdzielaczu H, prowadzi się przez przewód 7 zpowrotem do kolumny, pozostałą zaś część wprowadza się przez przewód 7a do górnej części kolumny C. Górną bogatą w wodę warstwę wprowadza się przez przewód 6 do kolumny C. W tej kolumnie uwodniony alkohol etylowy z warstwy górnej, bogatej w wodę, zostaje stężony do 94% wagowych, przyczem jednocześnie wydziela się w górnej części alkohol metylowy, wolny od alkoholu etylowego. Stężony etanol wprowadza się razem z małymi ilościami trójchloroetyleny przez przewód 11 do skraplacza M, a przez przewód 13 wprowadza się go do kolumny odwadniającej A. Metanol nagromadza się w górnej części kolumny C i uchodzi jako podwójna mieszanina azeotropowa: metanol - trójchloroetylen o punkcie wrzenia $60,2^{\circ}\text{C}$ do skraplacza L i chłodnicy L^1 , skąd odprowadza się ją przewodem 10. Z ubogiej w wodę warstwy mieszaniny potrójnej, wprowadzanej do górnej części kolumny C przewodem 7a, wydziela się również alkohol metylowy i odprowadza również w postaci podwójnej mieszaniny azeotropowej przewodem 10. Podwójną mieszaninę: metanol - trójchloroetylen, zawierającą 38% wagowych metanolu i 62% wagowych trój-

chloroetyleny, wprowadza się do płóczki, niezaznaczonej na rysunku, w której przez dodanie wody, sposobem ciągłym lub okresowo, wydziela się trójchloroetylen. Górną warstwę zawartości płóczki, zawierającą rozwodniony metanol, wprowadza się do kolumny rektyfikacyjnej, niezaznaczonej na rysunku, w której metanol odwadnia się przez zwykłą destylację.

Ze skraplacza *M* wraca część skroplonej cieczy przewodem 11a do kolumny *C*, pozostała zaś część wprowadza się przez przewód 13 do kolumny *A*. U dołu kolumny *C* odpływa przewodem 14 lutrynek, to znaczy woda, wydzielona przy odwadnianiu alkoholu etylowego. Etanol absolutny odbiera się u dołu kolumny *A* i przeprowadza przez podgrzewacz surowego spirytusu *J* i chłodnicę *J₂* oraz odbieralnik *V*. Kolumnę *A* ogrzewa się zapomocą grzejnika *K*.

Godny uwagi jest fakt, iż zapomocą sposobu niniejszego otrzymuje się równocześnie bezwodny etanol oraz bezwodny metanol, przyczem ogółem potrzebne są do jego przeprowadzenia tylko trzy kolumny, dzięki czemu osiąga się niebywałą dotychczas ekonomję. Na podstawie dokładnych pomiarów w ruchu na dużą skalę stwierdzono, iż do otrzymania 1 kg alkoholu absolutnego według sposobu niniejszego potrzeba tylko 98 kg pary. Zużycie wody wynosi tylko mniej więcej 2,5 m³ na hektolitr wytworzonego alkoholu absolutnego. Alkohol absolutny otrzymuje się o mocy 99,8 — 100 procentów wagowych. Warunkiem, koniecznym do osiągnięcia liczb przytoczonych, jest stosowanie, jako materiału wyjściowego, spirytusu surowego o 94% wagowych w stanie cieplem, a nie w stanie pary, oraz dobra izolacja kolumn.

Sposób według wynalazku niniejszego nadaje się nie tylko do odwadniania wysokoprocentowych alkoholi, lecz można go również zastosować z korzyścią do wytwarzania bezwodnego etanolu i metanolu wprost z fermentowanych zacierów, brzeczek lub ługów,

bez zwiększenia liczby kolumn. Przytem odpędza się alkohol z zacieru lub podobnego materiału, zawierającego alkohol, w tej samej kolumnie, w której odbywa się również stężanie rozwodnionego alkoholu, uzyskanego przy odwadnianiu alkoholi, oraz wydzielanie zawartego również metanolu jako podwójnej mieszaniny azeotropowej, przyczem ciepło par, uchodzących z zacieru, używa się do stężania uwodnionego alkoholu, uzyskanego przy odwadnianiu alkoholi i do wydzielania alkoholu metylowego, zawartego w mieszaninie potrójnej, w postaci składnika podwójnej mieszaniny azeotropowej: metanol - trójchloroetylen.

W urządzeniu przedstawionem na fig. 2, zacier sfermentowany, brzeczka lub ług, podgrzane znany sposób, prowadzi się przewodem 1 do kolumny zacierowej *M*, w której pozbawia się je alkoholu. Brzeczka, zacier lub ług, pozbawiony alkoholu, opuszcza tę kolumnę przewodem 2 jako wywar, nadający się na paszę, albo jako wody ściękowe, dające się wyzyskać jakimkolwiek sposobem. Ciepło roztworu, odprowadzanego przewodem 2, może służyć do podgrzewania cieczy, destylowanej w aparaturze.

Rozcieńczone pary alkoholowe płyną z kolumny zacierowej *M* do kolumny rektyfikacyjnej *C*, w której zapomocą cieczy, wprowadzanej zpowrotem, która dopływa ze skraplacza *L* przewodem 3, stęży się pary te do 95% wagowych. Otrzymany wysokoprocentowy alkohol etylowy, doprowadzany w postaci par przez przewód 4 do skraplacza *L*, wprowadza się po skropleniu przewodami 3 i 5 do kolumny odwadniającej *A*. Przez przewód 9, skraplacz *D* i chłodnicę *E* oraz przewód 11 uchodzi potrójna mieszanina azeotropowa, która w rozdzielaczu *H* rozdziela się na dwie warstwy: górną, bogatą w wodę, i dolną, ubogą w wodę. Ciecz, kierowana zpowrotem, zostaje skierowana powtórnie ze skraplacza *D* do kolumny *A* przewodem 10. Warstwę górną, bogatą w wodę, wprowadza się z rozdzielacza *H* przewodem

12 do kolumny destylacyjnej C, w której alkohol uwodniony, zawarty w tej warstwie, ulega stężeniu w obecności małych ilości tróchloroetyleny. Warstwę dolną prowadzi się z rozdzielacza H całkowicie lub częściowo przez przewód 13 również do kolumny C, w której wydziela się alkohol metylowy, zawarty w tej warstwie. Drugą część tej dolnej warstwy, ubogiej w wodę, wprowadza się przez przewód 14 do kolumny odwadniającej A, skąd z dolnej części kolumny odprowadza się alkohol absolutny przewodem 20. Kolumnę A ogrzewa się zapomocą grzejnika K.

Z górnej części kolumny C odprowadza się podwójną mieszaninę azeotropową: metanol-tróchloroetylen przez przewód 6 do skraplacza T. Część tej mieszaniny wprowadza się zpowrotem do kolumny C przez przewód 7, pozostała zaś część przez przewód 8 do płóczki R, w której alkohol metylowy wypłókuje się wodą i oddziela od środka odwadniającego. Tróchloroetylen wprowadza się przez przewód 15 do kolumny odwadniającej A, podczas gdy uwodniony metanol wprowadza się przez przewód 16 do kolumny do odwadniania metanolu F. Bezwodny metanol odprowadza się przez przewód 17, skraplacz V i przewód 19. Ciecz, kierowaną powtórnie do kolumny F, wprowadza się przez przewód 18.

Przez odpowiednie połączenie kolumn udaje się otrzymać wprost z zaciera alkoholu absolutny, bez pomocy specjalnych kolumn dodatkowych. Kolumny M i C mogą również stanowić jedną całość. Przy przeróbce zacierów, wolnych od alkoholu metylowego, brzeczek lub ługów stają się zbędne przyrządy, potrzebne do wydzielania metanolu w postaci podwójnej mieszaniny azeotropowej w górnej części kolumny C. Niepotrzebne są również: skraplacz T, płóczka R i kolumna F do odwadniania metanolu. Liczba pótek w kolumnie C jest w tym przypadku nieco mniejsza.

Prócz dużej ekonomji cieplnej daje zastosowanie niniejszego sposobu tę korzyść, iż alkohol metylowy, zawarty w zacierze, brzecze lub ługu, zostaje wydzielony już w kolumnie rektyfikacyjnej C, wskutek czego nie dostaje się on do kolumny odwadniającej i do mieszaniny potrójnej, uchodzącej w górnej części tej kolumny. Jest rzeczą znaną, że alkohol metylowy utrudnia dekantację mieszaniny potrójnej.

Przy wytwarzaniu zupełnie czystych bezwodnych alkoholów: etylowego i metylowego wydziela się zanieczyszczenia, jako przedgon i niedogon, znanym sposobem przed odwadnianiem alkoholu etylowego i metylowego.

Ekonomja cieplna sposobu według wynalazku niniejszego jest jeszcze większa, jeśli włącza się podgrzewacze, w celu doprowadzenia użytecznego ciepła parowania i ciepła właściwego mieszanin, odbieranych z kolumn oraz skraplanych w całości lub częściowo, do cieczy poddawanych parowaniu. Tak np. można spirytus surowy, przerabiany na alkohol absolutny i bezwodny alkohol metylowy, ogrzewać zapomocą potrójnej mieszaniny azeotropowej, odbieranej w górnej części kolumny odwadniającej A w wymiennicy ciepła, służącej jako skraplacz, przyczem ciepło parowania uchodzących par mieszaniny potrójnej wyzyskuje się całkowicie lub częściowo, a otrzymaną prztem ciecz skroploną skierowuje się zpowrotem do kolumny odwadniającej A.

Ponadto można, jak przedstawiono na fig. 3, bogatą w wodę warstwę mieszaniny potrójnej z oddzielacza H ogrzewać zapomocą podwójnej mieszaniny azeotropowej par, uchodzącej w górnej części kolumny C w naczyniu V_2 , służącym jako podgrzewacz i skraplacz, przyczem wyzyskuje się całkowicie lub częściowo ciepło parowania oraz ewentualnie ciepło cieczy, czyli ilość ciepła, potrzebną do podwyższenia temperatury cieczy od temperatury pokojowej do temperatury wrzenia, zawarte w tej podwójnej

mieszanie par, a otrzymane przytem skropliny skierowuje się zpowrotem do kolumny C. Ponadto można warstwę, ubogą w wodę, podgrzać w naczyniu V_1 , służącym jako podgrzewacz i skraplacz, zapomocą wysokoprocentowych par alkoholu, odbieranych w górnej, trzeciej części kolumny C, zawierających jeszcze trochę środka odwadniającego, przyczem zachodzą takie same procesy przy wymianie ciepła. Podgrzaną już ubogą w wodę warstwę mieszaniny potrójnej można ogrzewać w dalszym ciągu w podgrzewaczu J zapomocą bezwodnego alkoholu, uchodzącego w stanie pary lub cieczy u dołu kolumny A, wyzyskując ciepło parowania oraz całkowicie lub częściowo ciepło bezwodnego alkoholu etylowego.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób odwadniania alkoholu etylowego i metylowego zapomocą destylacji azeotropowej, znamieny tem, że jako środek odwadniający stosuje się nierozpuszczalne w wodzie ciecze, jak trójchloroetylen, które podczas dekantacji mieszaniny potrójnej powinny się znajdować w warstwie wodnej w tak małej ilości, aby możliwe było bezpośrednie stężanie uwodnionego alkoholu, zawartego w tej warstwie.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że do warstwy wodnej dodaje się wody w takich ilościach, aby ilość zawartego w niej środka odwadniającego uległa zmniejszeniu tylko w takim stopniu, aby możliwe było stężenie uwodnionego alkoholu, zawartego w tej warstwie.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, w zastosowaniu do otrzymywania jednocześnie bezwodnego alkoholu metylowego i bezwodnego alkoholu etylowego, znamieny tem, że alkohol metylowy, po odwodnieniu alkoholu etylowego, wydziela się z warstwy wodnej potrójnej mieszaniny w postaci azeotropowej mieszaniny podwójnej w górnej części kolumny C, którą stosuje się jednocześnie

do stężania uwodnionego alkoholu metylowego.

4. Sposób według zastrz. 3, znamieny tem, że ciepło parowania i ciepło mieszanin par, odbieranych z kolumn i skraplanych, doprowadza się całkowicie lub częściowo zapomocą podgrzewaczy do zimnych mieszanin cieczy, poddawanych parowaniu.

5. Sposób według zastrz. 4, znamieny tem, że spirytus surowy, przerabiany na bezwodny alkohol etylowy i bezwodny alkohol metylowy, podgrzewa się w naczyniu (D), służącym jako podgrzewacz i skraplacz, zapomocą potrójnej mieszaniny azeotropowej w postaci pary, odpływającej w górnej części kolumny (A), przyczem ciepło parowania mieszaniny par wyzyskuje się całkowicie lub częściowo, a otrzymane przytem skropliny skierowuje się do kolumny (A), w której odwadnia się alkohol etylowy.

6. Sposób według zastrz. 4 i 5, znamieny tem, że wodną warstwę potrójnej mieszaniny z rozdzielacza (H) podgrzewa się w podgrzewaczu (V_2) zapomocą podwójnej mieszaniny azeotropowej: środek odwadniający — metanol, uchodzącej w górnej części kolumny (C) w postaci pary, przyczem ciepło parowania podwójnej mieszaniny par i ewentualnie ciepło cieczy wyzyskuje się całkowicie lub częściowo, a uzyskane przytem skropliny skierowuje się powtórnie do kolumny (C).

7. Sposób według zastrz. 4 — 6, znamieny tem, że ubogą w wodę warstwę potrójnej mieszaniny z rozdzielacza (H) ogrzewa się w podgrzewaczu (V_1) zapomocą pary wysokoprocentowego alkoholu etylowego, zawierającego jeszcze nieco środka odwadniającego i odbieranego w górnej trzeciej części kolumny (C), przyczem ciepło parowania par wysokoprocentowego etanolu i ewentualnie także ciepło cieczy wyzyskuje się całkowicie lub częściowo, a otrzymane przytem skropliny skierowuje się powtórnie do kolumny (C).

8. Sposób według zastrz. 7, znamienny tem, że podgrzaną ubogą w wodę warstwę potrójnej mieszaniny ogrzewa się w podgrzewaczu (*J*) zapomocą bezwodnego alkoholu etylowego w stanie pary lub cieczy, uchodzącej u dołu kolumny (*A*), wyzyskując całkowicie lub częściowo jego ciepło parowania lub ciepło cieczy.

9. Sposób według zastrz. 3, znamienny tem, że alkohol metylowy, po odwodnieniu alkoholu etylowego, wydziela się z warstwy, ubogiej w wodę, oraz z warstwy, bogatej w wodę, wytworzonych z potrójnej mieszaniny przy tem odwadnianiu, zapomocą nierozpuszczalnej w wodzie cieczy, w postaci podwójnej mieszaniny azeotropowej, uchodzącej z górnej części kolumny (*C*), która służy jednocześnie do stężania uwodnionego alkoholu metylowego, a uwodniony alkohol metylowy odwadnia się przez destylację w innej kolumnie po oddzieleniu środka odwadniającego od alkoholu metylowego przez dodanie wody.

10. Sposób według zastrz. 1 — 9 w zastosowaniu do otrzymywania bezwodnego alkoholu etylowego i alkoholu metylowego sposobem azeotropowym z przefermentowanych zacierów, brzeczek lub ługów, znamienny tem, że z wymienionych zacierów, brzeczek lub ługów odciąga się uwodniony alkohol etylowy, w tej samej kolumnie, w

której uskutecznia się stężanie alkoholu etylowego, uzyskanego przy odwadnianiu alkoholu etylowego, oraz wydzielanie alkoholu metylowego, zawartego w wodnym roztworze alkoholu etylowego w postaci podwójnej mieszaniny azeotropowej.

11. Sposób według zastrz. 10 w zastosowaniu do otrzymywania bezwodnego alkoholu etylowego z przefermentowanych zacierów, brzeczek lub ługów, niezawierających alkoholu metylowego, znamienny tem, że z zacierów, brzeczek lub ługów odciąga się alkohol w tej samej kolumnie, w której stęża się uwodniony alkohol etylowy, otrzymany przy odwadnianiu alkoholu etylowego.

12. Urządzenie do wykonywania sposobu według zastrz. 1 — 11, znamienne tem, że przy kolumnie odwadniającej (*A*) znajduje się kolumna rektyfikacyjna (*C*), zaopatrzona w dwa skraplacze (*M* i *L*), z których ciecz, kierowana powrotnie, jest doprowadzana do półek kolumny (*A*) na różnych wysokościach, oraz w dwie chłodnice (*M'*, *L'*), które umożliwiają odbieranie cieczy względnie pary z różnych stref kolumny.

Reichsmonopolverwaltung
für Branntwein.
Zastępca: Inż. F. Winnicki,
rzecznik patentowy.

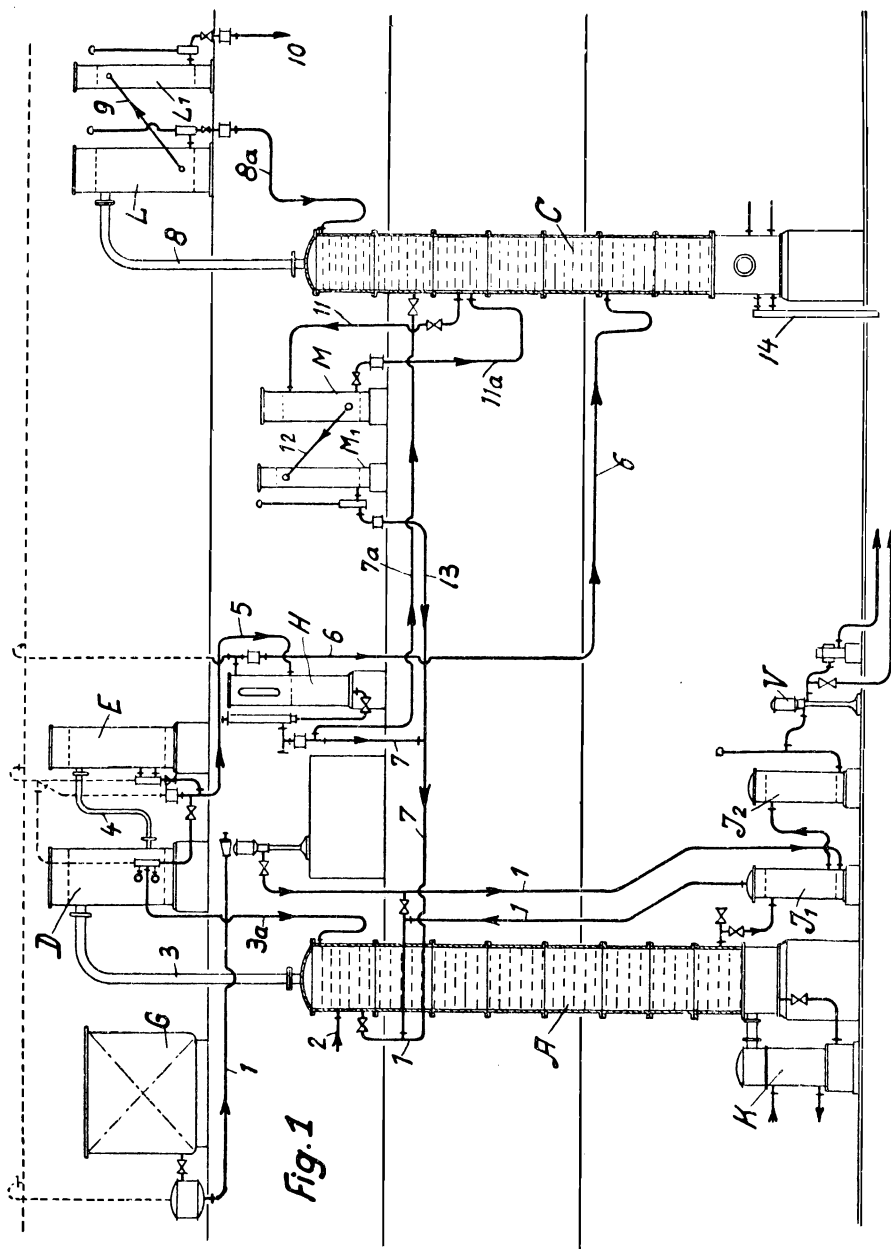


Fig. 2

