

30 marca 1928 r.

URZĄD PATENTOWY



C 12 f 4/00

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 7010.

Émile Augustin Barbet
(Paryż, Francja).

Kl. 12 o 5.

Sposób wytwarzania alkoholu bezwodnego zapomocą bezpośredniej rektyfikacji win lub soków bez żadnego odczynnika odwadniającego.

Zgłoszono 15 listopada 1924 r.

Udzielono 23 lutego 1927 r.

Pierwszeństwo: 17 listopada 1923 r. dla zastrz. 1 — 9 (Francja).

Wiadomo, że przy zwykłym oczyszczaniu alkoholu etylowego nie można przekroczyć 97° Gay-Lussacca lub $95,6^{\circ}$ według alkoholometrii wagowej. W ostatnich latach przekonano się, że punkt ten stanowi „azeotrop“, to znaczy punkt wrzenia niższy od tego, jaki jest właściwy składnikowi, wrzącemu w temperaturze niższej.

Tak więc w wypadku niniejszym podczas gdy alkohol bezwzględny wrze w $78,30^{\circ}$ przy ciśnieniu barometrycznym 760 mm punkt wrzenia azeotropu $95,60^{\circ}$ ma miejsce zaledwie w $78,15^{\circ}$.

Zjawisko to, zbadane w sposób wyczerpujący przez Noyes i Warfela w 1901, przez Joug'a w 1902, przez Doroszewskiego i Polańskiego w 1910, przez Wreńskiego w 1912, przez Merriman'a w 1913 i przez Jana Barbandy w 1923, przedstawia przy mieszaniu wody i alkoholu etylowego tę cechę szczególną, że wraz ze zmianą ciśnienia zmienia się położenie azeotropu.

Wtedy, gdy odpowiada on 4,4 g wody, procent gramów mieszaniny przy 760 mm ciśnienia podwyższa się stopniowo do 4,75 g dla 1451 mm^3 i obniża się przeciwnie coraz więcej w próżni.

Przy 198 mm^4 odpowiada on zaledwie 2,7 g wody

„ 129 mm ⁷	„	„ 1,3 g	„
„ 94 mm ⁹	„	„ 0,5 g	„

i wreszcie, poczynając od 70 mm ciśnienia absolutnego, azeotropu już nie ma, alkohol może się stać całkowicie bezwodnym lub bezwzględny. Przy ciśnieniach bardzo niskich można osiągnąć wynik, otrzymywany np. dla alkoholu metylowego przy ciśnieniu atmosferycznym. Stanowi to zatem sposób osiągnięcia odwodnienia, jeżeli potrafi się zbudować rektyfikator nadający się do pracy przy ciśnieniach bezwzględnych od 60 do 70 mm i wyposażony we wszystko, co jest niezbędne do całkowitej prawidłowości działania i łatwości osiągania destylacji cząstkowych.

Tak się przedstawia sposób, osiągalny technicznie zapomocą niniejszego wynalazku i przy użyciu przyrządu, nieograniczającego się do wyrebu alkoholu dla silników spalinowych, lecz mogącego dostarczać alkoholu w najwyższym gatunku, dla celów spożywczych lub perfumeryjnych.

Przyrząd posiada ciągłość działania i może być przystosowany do ogromnej produkcji dziennej. Składa się on z dwu części: lewej, działającej przy ciśnieniu atmosferycznym i prawej, poddanej wysokiej próżni.

1) Kolumna lewa stanowi zwykły alembik *A* do destylowania win sfermentowanych, niezależnie od ich rodzaju (buraki, melas, zboże, winogrona lub jabłka). Część górną kolumny *A* stanowi oczyszczacz ciągły *B*, składający się, jak zwykle, z komór oczyszczających *B* i z komór zgęszczających produkty początkowe *B'*. Produkty te zostają stężone i ochłodzone w ochładzanym przyrządzie stężającym *C*; mała część tej cieczy wyciąga się zapomocą probówki o stałej regulacji *D*, podczas gdy nadmiar spływa do górnej części *B'* w celu dokonania rektyfikacji zanieczyszczeń początkowych (aldehydy i etery).

Spirytus przeznaczony do destylacji podgrzewa się przed wejściem do oczyszczacza *B* zapomocą odzyskiwania ciepła

wyczerpanych pozostałości winnych w przyrządzie rurkowym *E*; wreszcie regulator ciśnienia *F* czerpie prężność z dzwonu *a*, pośredniego pomiędzy destylacją i oczyszczaniem wina, ponieważ w tem miejscu należy zachować zupełnie stałe ciśnienie.

Z tego dzwonu wychodzą rzeczywiście soki w postaci pary przez rurę *1*, aby zrektyfikować się w drugiej kolumnie, będącej rektyfikatorem, działającym pod wysoką próżnią.

2) Kolumna prawa. Flegma w postaci pary zostaje skierowana do podgrzewacza rurkowego *G*; skraplając się, powoduje ona wrzenie wód porostawionych w dolnej części rektyfikatora *HH'*.

Rzeczywiście w chwili, gdy w głowicy *HH'* panuje prężność bezwzględna około 60—70 mm słupa rtęci, przypada na podstawie obrachowania zaledwie ciśnienie absolutne, wynoszące od 190 do 200 mm słupa rtęci, co odpowiada punktowi wrzenia wody około 66°. A zatem para soków, przychodząca z *A* i posiadająca mniej więcej 96° ochładza się o 30° w przybliżeniu, co dostarcza kolumnie rektyfikacyjnej wszystką potrzebną ilość ciepła, nie wymagając znacznej powierzchni rurkowej. Oczyszczacz *HH'* jest zbudowany jak wszystkie rektyfikatory o działaniu ciągłym; w dolnej części *H* znajdują się dzwona zasilające; w części *H'* odbywa się właściwa rektyfikacja. Płaszcz walca powinien posiadać wystarczającą grubość, aby oprzeć się działaniu próżni; to samo stosuje się do przyrządu stężąco-ochładzającego *J*, który może według żądania być jednolity (jak na rysunku), lub też złożony z dwułączonych rur, jak to czyniono dawniej.

W każdym razie aparat stężąco-ochładzający jednolity posiada tę wyśzość, że nie daje powodu do żadnych powikłań w działaniu rektyfikatora nawet przy dopływie nadmiaru wody w temperaturze niższej, niż zwykle. W rurkach nigdy

nie osadzają się narosty, ponieważ woda wychodząca nie ma więcej niż 25°, a więc odpada przyczyna nieprawidłowości w działaniu.

Przypływ cieczy przewodem 2 dzieli się na dwie części: pierwsza z nich płynie przez 3 do probówki *K*. i stamtąd do jednego lub drugiego z dużych zbiorników *L* i *L'*. Druga powraca do głowicy *H'*, tworząc tam przypływ cieczy, powodujący prawidłowe oczyszczanie pary alkoholu.

Próżnię wywołuje pompa o powietrzu suchem *P*. Niepoddające się skropleniu gazy również, jak para alkoholu bezwzględniego, uchodzą rurą 4 ku zbiornikowi *P*, połączonemu również zapomocą rur 5 z probówkami wyciągającymi *K*, *M* i *M'*. Litera *N* oznacza małą chłodnicę podwójną, przeznaczoną do chłodzenia produktów wyciągowych 7 dla związków izobutyłowych i 8 dla związków amylowych, płynących do odpowiednich probówek *M* i *M'* i do zbiorników *Q*, *Q'*, *Q''*, *Q'''*.

Przy 60 mm ciśnienia para alkoholu bezwzględnego posiada temperaturę około 25°, tak więc mała jej ilość zostaje uniesiona wraz z gazami nieskrapłającymi się aż do pompy powietrznej, pomimo obecności w *J* obfitości wody studziennej, możliwie zimnej. Pompa *P* spręża ponownie parę alkoholową aż do ciśnienia atmosferycznego i wskutek tego ją ogrzewa. Można by ją było skroplić w węzownicy, zanurzonej w zimnej wodzie, lecz alkohol otrzymany w ten sposób byłby zanieczyszczony smarami pompy i trzebaby przepuszczać go raz jeszcze tą samą drogą.

Dlatego jest korzystniej poddać tę parę rekuperacji przez przemycanie w małej kolumnie, złożonej z ogniów *R*, zasilanej w zimną wodę przez kran 9. Rozpuszczony alkohol odpływa przez probówkę *S* i dostaje się do zbiornika *T*, skąd pod wpływem próżni dostaje się do rektyfikatora (rura 10).

Również zapomocą prostego ssania

rektyfikator *H* zostaje zasilany sokami stężonemi w ogrzewaczu *G*. Ciecz stężona, pozbawiona wszelkich rozpuszczonych w niej gazów, odchodzi przez samoczynny oczyszczacz *g* i wznosi się sama rurą 11.

W celu otrzymania potrzebnej wysokiej próżni muszą być wypełnione pewne warunki.

Najpierw potrzebna jest pompa w doskonałym gatunku na suche powietrze z urządzeniem do zrównoważenia przestrzeni szkodliwych. Jest nawet pożądane zastosowanie pompy dwucylindrowej o podwójnem działaniu dla sprowadzenia mniej więcej do 4 wskaźnika ściskania w każdym kadłubie pompy. Należy również zapewnić stały bieg, inaczej mówiąc, niezmienną liczbę obrotów pompy, który to warunek można spełnić przez elektryczny napęd pompy prądem trójfazowym.

Za każdym razem, gdy jeden ze zbiorników wyciągowych *L*, *L'*, *Q*, *Q'*, *Q''*, *Q'''* zostaje opróżniony z zawartej w nim cieczy i ma być gotów do ponownego użytku, należy znów wytworzyć w nim próżnię. Jeżeli do tego celu użyje się pompy *P*, objętość powietrza pod ciśnieniem atmosferycznem, zawarta w zbiorniku, wystarcza do znacznego podniesienia ciśnienia bezwzględnego w oczyszczaczu i zatrzymuje natychmiast całe wrzenie, co nie jest pożądane. Dlatego należy ustawić drugą pompę powietrzną o suchem powietrzu *P*¹, przeznaczoną specjalnie dla obsługi zbiorników przez rurę 6, podczas gdy pompa *P* służy wyłącznie do obsługiwaniania rektyfikatora.

Ważnem jest również niedopuszczenie wejścia do rektyfikatora kwasu węglowego, którym jest nasycone wino. Warunek ten doskonale spełnia opisany aparat, ponieważ gaz zostaje wydalony z wina na talerzach oczyszczających *B*. Gdy wrzące wino opuszcza się do trzonu *a*, jest ono całkowicie pozbawione kwasu węglowego

lub innego gazu; a zatem para soków, skraplająca się w podgrzewaczu, jest od nich również wolna i nie może ich wprowadzić do oczyszczacza.

Dla większej ostrożności dół kolumny destylacyjnej *A* należy ogrzewać zapomocą węzownicy lub podgrzewacza rurkowego *X*, lecz nie bezpośrednio wpuszczaniem pary, ponieważ para z wytwornic zawiera zawsze gazy, rozpuszczone w wodzie zasilającej.

Wreszcie, ponieważ odzyskiwany w zbiorniku *T* alkohol jest obciążony rozpuszczonymi gazami (nieskraplające się gazy rektyfikatora i powietrze, rozpuszczone w wodzie przemylającej w *R*), należy przez ostrożność zamiast wciągać go wprost do rektyfikatora, skierować go do zbiornika z winem i poddać ponownemu traktowaniu równocześnie z winem w oczyszczaczu odgazowującym *BB'*.

Tak przeprowadzona destylacja - rektyfikacja posiada poważne zalety:

Ogrzewanie kolumny rektyfikacyjnej nie pociąga za sobą żadnych kosztów; zużycie pary jest ściśle ograniczone z jednej strony do ciągłego oczyszczania—odgazowania wina, z drugiej — do normalnego wyczerpania wina w kolumnie *A*. Ciepło, wywiązane przez parę soków w kierunku podgrzewacza *G* wystarcza we wszystkich prawie wypadkach do otrzymania rektyfikacji — odwodnienia w oczyszczaczu *HH'* i nic nie staje na przeszkodzie użytkowaniu w części dolnej kolumny *A* wszystkiej pary odlotowej silników zainstalowanych — parę świeżą.

Z drugiej strony, jeżeli uprzednie oczyszczenie wina w *BB'* usunęło zupełnie wszystkie istniejące produkty początkowe, daje się to osiągnąć z łatwością, można być pewnym alkoholu wyborowego w części górnej oczyszczacza nawet bez pasteryzacji (której zastosowaniu nic nie stoi na przeszkodzie), ponieważ temperatura wrzenia od góry do dołu *HH'* jest za ni-

ska, aby lotne kwasy winne mogły się zeteryzować w zetknięciu z alkoholem.

Opisany przyrząd jest więc korzystny nie tylko ze względu na swój cel główny — wytwarzanie alkoholu absolutnego dla użytku silników bez zastosowania odczynników odwadniających, lecz i w wypadku wyrobu alkoholu w wysokim gatunku, gdyż, jak to wiedzą oddawna przemysłowcy, im wyższy jest stopień alkoholu, tem dokładniej produkt zostaje pozbawiony przykrej woni domieszek końcowych.

Rozumie się samo przez się, że zamiast użycia win sfermentowanych, jako materiału surowego, nic nie stoi na przeszkodzie zasilaniu przyrządu półproduktami wina lub okowitą. Można nawet, jeżeli za punkt wyjścia brano już oczyszczony alkohol o 95,96 stopniach, ograniczyć się użyciem jedynie kolumny *HH'* z całym jej osprzętem. Można również, zwłaszcza w tym ostatnim wypadku, uciec się do przyrządu o oczyszczaniu przerywanem.

W latach urodzajnych w wino o niskiej zawartości alkoholu można dla przeróbki go na alkohol motorowy poprostu użyć oczyszczacza, działającego zapomocą próżni, lecz wtedy należy soki doprowadzić do stałego stopnia zawartości alkoholu i poddać je całkowitemu uprzedniemu wyparowaniu w rurkowym przyrządzie przepływowym, aby rozporządzać źródłem ciepła zawsze ściśle proporcjonalnego do ciężaru alkoholu, przeznaczonego do odwodnienia.

Fig. 2 przedstawia odmianę przyrządu. Litera *A* oznacza znów kolumnę destylacyjną o niskim stopniu zawartości, lecz tym razem nie posiada ona w górnej swej części uprzednio czyszczącego wina przyrządu o działaniu ciągłym. Odgazowanie moszczu winnego odbywa się w sposób odmienny.

Zapomocą regulatora pary *F*, któremu można dostarczyć ciśnienia według uznania bądźto z dolnej części kolumny *A*,

bądź z przewodu 1, para soków kieruje się do podgrzewacza rurkowego G. Ponieważ jednak oczyszczenie produktów początkowych jeszcze nie nastąpiło, para soków, skraplająca się w aparacie rurkowym g, skieruje się drogą uboczną, zanim zostanie wessana do rektyfikatora pod próżnią HH'.

Zamieniona w płyn para soków uchodzi przez skrzynkę z pływakiem g, oddzielającą od skroplonej cieczy gaz węglowy i inne.

Gazy kierują się przewodem 21 do talerzy zasilających oczyszczacza soków BB' o działaniu ciąglem.

Co do cieczy, która nie może się wznieść samoczynnie, to opuszcza się ona przewodem 31 do pompy I, tłoczącej ją do przyrządu oczyszczającego przewodem 41.

Przyrząd czyszczący BB' jest typu klasycznego o działaniu ciąglem. Pracuje on pod ciśnieniem atmosferycznym.

Litera C oznacza należące do niego urządzenie stężająco-ochładzające, a produkty początkowe uchodzą przez próbkę D.

Sok oczyszczony zostaje usuwany od dołu przez inną skrzynkę z pływakiem b, który pozwala tylko płynowi przedostawać się przez zatwór. Płynak podnosi mniej lub więcej klapę wypustową w miarę przyływu soku oczyszczonego w b.

Sok oczyszczony uchodzi przez przewód 51, ssany próżnią oczyszczacza HH'.

Niezbędne do wrzenia ciepło doprowadza się do oczyszczacza, jak uprzednio przez zbiornik rurkowy G, ogrzewany parą soków kolumny destylacyjnej A.

Kolumna rektyfikacyjna działa w sposób opisany uprzednio. Posiada ona wyciąg olejów amylowych w postaci kranu 8 i wyciąg produktów izobutylowych (kran 7), kierujących się do chłodnicy potrójnej N'.

W każdym razie obie te wyciągane substancje, zamiast napływać do zbiorników pod próżnią, jak to przedstawiono na fi-

gurze poprzedniej, ulegają ssaniu przez dwie pompy M i M' o bardzo małych wymiarach. Pompy te tłoczą ciecz wessaną do probówek, wskazujących w każdym momencie maszyniście wessaną objętość i zarazem stopień zawartości alkoholu.

Przyrząd stężająco-chłodzący J' posiada specjalną budowę o wielkiej mocy.

Przyrząd ten pracuje zapomocą wody, gdzie pary skuteczniają kilka obrotów, następujących jeden po drugim w rurkach, których średnica i liczba zmniejszają się w miarę skraplania, aby osiągnąć wielką szybkość krążenia tych par, a więc przez to i pomyślniejszy skutek. Nie należy zapominać, że w próżni i zależnie od ciśnienia bezwzględного w aparacie pary alkoholu mogą obniżyć się do 30° i niżej. Trzeba przeto zastosować środki wyjątkowo energiczne, aby tę parę zatrzymać.

Zbiornik p rozrzedzonego powietrza jest połączony przewodem 61 z jedną pompą powietrzną P.

Kolumna rektyfikacyjna HH' zostaje zaopatrzona w oczyszczanie ostateczne zapomocą pasteryzacji, jak modele, działające pod ciśnieniem atmosferycznym.

Produkt pasteryzowany zostaje pobrany w 52, opuszcza się do potrójnej chłodnicy N' i, idąc dalej przewodem 53, przybywa do próbki wyjściowej X.

Alkohol wychodzi własnym impulsem, barometrycznie, z powodu znacznej wysokości spadku, istniejącej pomiędzy wyjściem z górnej części przyrządu a tą probówką, ustawioną w pobliżu podłogi.

Przekonano się rzeczywiście o korzyściach dokonywania tego wyciągu bez pośrednictwa pompy i kontrolowania wypływu cieczy z całą łatwością dozoru.

Co zaś do alkoholu, zwanego „niepasteryzowanym”, to pobiera się on z przewodu odpływowego 12 przez rurę 13, prowadzącą do trzeciej małej pompy M'', umieszczonej obok wyciągu olejów. Pompa

ta odrzuca alkohol niepasteryzowany do trzeciej małej próbówki.

Tak się przedstawia całość przyrządu w kształcie trochę odmiennym od opisanego uprzednio, zachowującego w ten sposób daleko bardziej uderzającą analogię z tegoczesnym systemem destylacji-rektyfikacji pod ciśnieniem atmosferycznym.

Sposób i przyrząd, stanowiące przedmiot niniejszego wynalazku, można stosować do odwodnienia lub do oddzielenia wszelkich mieszanin alkoholowych, eterycznych, aldehydowych, acetonowych lub węglowodanowych, posiadających punkt azeotropiczny, zdolny do przesuwania się lub zanikania pod wpływem mniej lub więcej znacznej zmiany ciśnienia.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania alkoholu absolutnego, znamienny tem, że rektyfikacja tegoż odbywa się w próżni odpowiadającej 70 mm ciśnienia bezwzględnego lub poniżej tak, że punkt azeotropowy alkoholu zanika.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że destylacja sfermentowanego płynu zostaje rozłożona na trzy okresy, z których pierwszy polega na oczyszczeniu i odgazowaniu, drugi na destylacji przy ciśnieniu atmosferycznym, a trzeci na rektyfikacji w próżni par alkoholowych wywiązanych podczas dwóch poprzednich okresów.

3. Forma wykonania sposobu według zastrz. 2, w której jako produkt wyjściowy służy już rektyfikowany lub wysoko procentowy alkohol, znamienna tem, że odbywa się od razu rektyfikacja w próżni w sposób ciągły lub nie, bez przechodzenia przez pierwsze dwa okresy destylacji.

4. Urządzenie do wykonywania sposobu według zastrz. 1, 2 lub 3, znamienna tem, że w celu osiągnięcia i utrzymania

prawidłowego wysokiej próżni stosuje się następujące środki:

a) dla osiągnięcia wysokiej próżni odgazowuje się płyn destylowany przez ogrzewanie takowego zapomocą ogrzewanych powierzchni, a nie zapomocą przepuszczania pary zawierającej gazy i stosuje się dodatkową pompę powietrzną dla wytwarzania próżni w zbiornikach poszczególnych frakcyj destylatu.

b) dla utrzymania prawidłowego działania urządzenia, dostosowuje się wagę pary ogrzewającej do wagi płynu rektyfikowanego, używa się jednego tylko jednego regulatora pary dla niezmiennego przebiegu destylacji danego płynu, oczyszczania takowego i rektyfikacji w próżni, stosuje się jeden tylko kondensator z nadmiarem wody chłodzącej dla zapobiegania wszelkim zmianom objętości odpływu płynu oraz napęd pompy powietrznej zapomocą prądu elektrycznego trójfazowego dla zapewnienia niezmiennej ilości obrotów takowej.

5. Sposób według jednego z zastrz. 1—3, znamienny tem, że rektyfikacja prowadzona jest w ten sposób, że ciepło zawarte w parach alkoholowych otrzymanych podczas destylacji wystarczy dla dokonania rektyfikacji alkoholu pomimo temperatury poniżej 100° tych par, gdyż stosuje się próżnię.

6. Sposób według zastrz. 1—5, znamienny tem, że silnie rozrzedzone pary alkoholowe wessane przez pompę powietrzną zostają odzyskane przez ochładzanie lub przemywanie i ponownie skierowane do przyrządu rektyfikacyjnego.

7. Odmiana formy wykonania sposobu według zastrz. 1, znamienna tem, że zamiast sfermentowanego płynu używa się okowity, którą oczyszcza się pod ciśnieniem atmosferycznym, przyczem pary alkoholowe skroplone w kolumnie rektyfikacyjnej doprowadzone zostają do przyrządu oczyszczającego okowitę, ta ostatnia zaś

zostaje wessana przez próżnię kolumny rektyfikacyjnej.

8. Urządzenie do wykonywania sposobu według zastrz. 7, znamienne tem, że posiada urządzenie do barometrycznego odciągania alkoholu absolutnego.

9. Urządzenie do wykonywania sposobu według zastrz. 7, znamienne tem, że

pierwsze i ostatnie frakcje mogą być dowolnie odciągane zapomocą małych pomp zamiast zapomocą zbiorników z próżnią.

Émile Augustin Barbet.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.



