

Warszawa, 4 kwietnia 1934 r.

C2f 1/06

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 19623.

Kl. 6 b, 25.

Usines de Melle Société Anonyme
(Melle, Deux-Sèvres, Francja)
i Henri Martin Guinot
(Melle, Deux-Sèvres, Francja).

Sposób oczyszczania alkoholu.

Zgłoszono 1 lipca 1932 r.

Udzielono 23 stycznia 1934 r.

Pierwszeństwo: 6 lipca 1931 r. dla zastrz. 1—5; 11 stycznia 1932 r. dla zastrz. 6 i 7 (Francja).

Problem oddzielania olejów fuzlowych podczas rektyfikacji alkoholu znalazł kilka rozwiązań, z których żadne nie jest ani radykalne, ani ekonomiczne, ani też korzystne ze względu na dobrą wydajność alkoholu o dobrym smaku.

W aparatach nieciągłych Savalle'a lub ciągłych Barbet'a zapobiega się wznoszeniu się olejów fuzlowych z alkoholem rektyfikowanym, stosując spływ powrotny alkoholu stężonego, dzięki czemu oleje fuzłowe spływają nadół.

W rektyfikatorach Guillaume'a stosuje się prócz tego lokalne rozcieńczenie. Sposób ten został według niniejszego wynalaz-

ku ulepszony przez zastosowanie tamy, utworzonej z gorącej wody, co sprzyja wznoszeniu się olejów i powoduje zatrzymanie alkoholu.

Mariller zaproponował poddawać pary alkoholu stopniowemu działaniu pochłaniaczy, przepływających przez kolumnę i porywających zanieczyszczenia przeznaczone do usunięcia zapomocą ich rozpuszczenia. Te rozmaite procesy okazały się częstokroć niedostateczne.

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób oczyszczania alkoholu, oparty na nowej zasadzie, pozwalający otrzymać alkohol bardziej czysty, niż zapomocą spo-

sobów dotychczasowych przy mniejszym zużyciu pary i przy większej wydajności dobrego produktu końcowego.

Sposób według wynalazku polega na stężaniu par alkoholowych w obecności ciała trzeciego, umieszczonego w kolumnie stężącej i identycznego z ciałami, stosowanymi celem usunięcia wody podczas otrzymywania alkoholu absolutnego.

Wykryto, że te ciecze posiadają również własność zapobiegania wznoszeniu się olejów fuzlowych z alkoholem. Oleje gromadzą się bezpośrednio pod strefą, w której znajduje się ciało trzecie, skąd łatwo jest te oleje odciągnąć w stanie znacznie bardziej stężonym, niż na to pozwalają inne procesy.

Alkohol jest porywany przez ciecz porywającą wraz z pewną ilością wody i w ten sposób zostaje całkowicie pozbawiony oleju już na kilku półkach. A zatem ma się do rozporządzenia alkohol w cieczy niejednorodnej, spływającej na półki kolumny stężącej. Wystarcza więc zastosować odciąganie boczne tej mieszaniny o kilka półek poniżej wierzchołka kolumny. Po dekantacji na zimno lub na gorąco oddziela się warstwa alkoholowa, która, po oddestylowaniu z niej cieczy porywającej, daje alkohol mniej lub więcej rozwodniony lecz zupełnie czysty.

U szczytu kolumny do stężania alkoholu oprócz potrójnej mieszaniny azeotropowej, złożonej z porywacza, wody i alkoholu, i stanowiącej główną część destylatu, zbierają się zanieczyszczenia lotne, jak aldehyd octowy, amonjak, aminy tłuszczowe, aceton, lekkie estry, między innymi octan etylu, rozpuszczone gazy i t. d. Można je usunąć zapomocą przemycania frakcji destylatu, a następnie zapomocą destylacji warstwy wodnej, sposobem już stosowanym w procesach odwadniania — oczyszczania metodą azeotropową.

U podstawy kolumny do stężania łączą się oleje zatrzymywane w strefie, zawartej

między strefą wyczerpywania z jednej strony a półkami, załadowanymi cieczą porywającą z drugiej strony. W strefie tej można w ten sposób zupełnie wygodnie zatrzymywać znaczną ilość olejów, co znacznie ułatwia ich usuwanie.

Jednakże czysty alkohol, otrzymany według niniejszego wynalazku jest naogół zbyt słaby, aby się bezpośrednio nadawał do sprzedaży. Aby podwyższyć stężenie otrzymanego alkoholu można oczywiście stosować zwykłą destylację, lecz jest ona zbyt kosztowna, a wydatek pary potrzebny do przejścia np. od 85 do 95° Tr. jest zaledwie nieco niższy od wydatku potrzebnego do przejścia od 50 do 95° Tr. (patrz Savarit-Etude graphique des colonnes à distiller des mélanges binaires et ternaires. Chimie et Industrie congrès des combustibles liquides 1923).

W tych warunkach zwiększanie stężenia alkoholu osiąga się dzięki innej cesze charakterystycznej wynalazku, a mianowicie w kolumnie końcowej, pracującej metodą azeotropową i stosującej, jako porywacz wody, tę samą ciecz, która służyła do porywania alkoholu w kolumnie głównej. Zapomocą tej metody można w jednym zabiegu osiągnąć stężenie alkoholu i usunięcie porywacza.

Stężenie alkoholu można posunąć tak daleko, jak to jest pożądane, a nawet do zupełnego odwodnienia.

Aby podczas tego stężania utrzymać stały ładunek cieczy porywającej w obu kolumnach, należy w sposób ciągły usuwać z kolumny końcowej ilość porywacza równoważną ilości wprowadzanej ze świeżą cieczą alkoholową oraz odprowadzać ją w sposób ciągły do kolumny głównej.

Naogół, jako ciecz porywającą, można stosować wszelkie ciecze albo mieszaniny cieczy, stosowane do zwykłego odwadniania, a zwłaszcza te, które pozwalają zatrzymywać odrazu warstwę obfitą wodno-alkoholową o dużym stężeniu alkoholu.

Proces według niniejszego wynalazku można prowadzić w praktyce pod ciśnieniem atmosferycznym lub pod ciśnieniem niższym lub wyższym od tegoż, bądź to w celu pewnego odzyskiwania ciepła, bądź też w celu otrzymania korzystniejszych mieszanin azeotropowych.

Poniższy przykład, nie ograniczający zakresu wynalazku, służy do wyjaśnienia jego zasady.

Roztwór alkoholowy, przeznaczony do obróbki i ogrzany najpierw w ogrzewaczu

warstwa górna 58,9% wag.	{ benzyny 94,3%	{ bądź dla {	benzyny 60,6%	
	{ alkoholu 5,4%		{ całości {	alkoholu 32,6%
	{ wody 0,3%			{ wody 6,8%
warstwa dolna 41% wag.	{ benzyny 12,3%			
	{ alkoholu 71,5%			
	{ wody 16,1%			

Benzynę załadowuje się tak, ażeby w dolnej części kolumny stężącej pozostać wolną strefę, obejmującą zaledwie kilka półek, co łatwo skontrolować zapomocą temperatur cieczy wrzących na rozmaitych półkach.

Tę strefę 7 rezerwuje się dla olejów fuzlowych, które zostają tam zatrzymane przez tamę benzynową. Odciąga się je zwykłym sposobem.

Prawie cała ilość półek kolumny stężącej jest w ten sposób załadowana niejednorodną mieszaniną potrójną, złożoną z benzyny, alkoholu i wody. W górnej części tej kolumny, w miejscu 8, odciąga się ciecz zboku. Po oziębieniu dekantuje się ją w dekantowniku 9. Warstwę górną, bogatą w benzynę, zawraca się do kolumny głównej 4 przewodem 19 i z dowolną szybkością odciąga się warstwę dolną wodno-alkoholową, zawierającą alkohol około 86,8° Tr, w którym rozpuszczone jest 12,3% benzyny. Stwierdzono, że alkohol ten nie zawiera już nawet śladów olejów fuzlowych, ani kwasowości.

1, następnie w razie potrzeby w podgrzewaczu wywarowym 2, dopływa przewodem 3 do wysokiej stężącej kolumny 4, gdzie zostaje pozbawiony alkoholu w strefie 5. Pary, uchodzące z tej strefy wyczerpywania, wznoszą się w kolumnie stężącej, załadowanej benzyną, odciągniętą z nafty i wrzącą w temperaturze około 100°C. Ta benzyna tworzy z wodą i alkoholem mieszaninę o punkcie wrzenia (minimum) 68,3°C, posiadającą następujący skład:

U szczytu kolumny 4 gromadzą się zanieczyszczenia lotne brzezki, jak kwas węglowy, amonjak, aldehyd octowy, aceton, aminy tłuszczowe, lekkie estry i t. d. Oczywiście są one bardzo rozcieńczone potrójną mieszaniną benzyno-alkoholowo-wodną, stanowiącą główną część destylatu. Aby je wyciągnąć, ściaga się część tej mieszaniny, przemycza wodą, i przeprowadza do dekantownika 10. Warstwę górną, bogatą w benzynę, odprowadza się do kolumny 4, a warstwę wodną, zawierającą zanieczyszczenia lotne, prowadzi się do kolumny 11, u wierzchołka której otrzymuje się przedgon w stanie stężonym. Ciecz wodno-alkoholową, zgrubsza oczyszczoną i spływającą nadół, prowadzi się do kolumny głównej przewodem 12.

Alkohol oczyszczony, pochodzący z dekantownika 9, prowadzi się do kolumnienki końcowej 13, gdzie się go stęży w żądanym stopniu zwykłą metodą azeotropową, znowu stosując benzynę lecz tym razem, jako porywacz wody. W każdym razie należy zaznaczyć, że zapomocą zwykłego odwad-

niania otrzymałoby się u szczytu tej kolumnienki 13 mieszaninę potrójną benzynowo-wodno-alkoholową, w której warstwa dolna posiadałaby dokładnie ten sam skład, co i ciecz zasilająca. Gdyby więc nie zastosować żadnej specjalnej ostrożności, to destylacja w kolumnie 13 byłaby absolutnie bezskuteczna. Otóż, chcąc uniknąć stosowania soli odwadniających, jak węglanu potasowego, którego stosowanie jest niewygodne, należy bezwarunkowo ulepszyć warunki dekantacji mieszaniny potrójnej. Osiąga się to, stosując niewielką ilość pomocniczej cieczy porywającej, zdolnej do działania jako „łącznik”, t. j. do przeprowadzania do górnej warstwy zdekantowanej potrójnej mieszaniny części alkoholu, zawartego w warstwie wodnej, która w ten sposób zostaje wzbogacona w wodę. Ta pomocnicza ciecz porywająca, pracująca wyłącznie podczas dekantacji, powinna być dostatecznie lotna, aby zajmowała tylko górne półki kolumny 13, i oprócz tego powinna się nieco rozpuszczać w wodzie. Jako ciało, odpowiadające tym warunkom, można wymienić, np. octany: metylowy i etylowy, benzen, tlenek izopropylu, przeciwnie natomiast cykloheksan, zupełnie nierozpuszczalny w wodzie, nie byłby tutaj odpowiedni. Stwierdzono, że wprowadzając małą ilość tych produktów, zmniejsza się warstwę dolną, otrzymaną po skropleniu mieszaniny potrójnej o punkcie wrzenia minimum i że ilość procentowa wody w tej warstwie znacznie wzrasta. A więc obniżając zapomocą dodania małej ilości octanu metylowego temperaturę u szczytu kolumnienki 13 z 68,5° do 65°C, otrzymuje się warstwę dolną o następującym składzie:

benzyny	14%
octanu metylowego	18%
alkoholu	44%
wody	24%

co odpowiada alkoholowi o mniej więcej 72° Tr.

Dzięki temu stężanie staje się znacznie ułatwione, warstwę dolną, oddzieloną w dekantowniku 14, zasilaną przez destylat z kolumnienki 13, przeprowadza się do kolumnienki pomocniczej 15 i tam pozbawia benzyny oraz rozpuszczonego w niej octanu metylowego. Oba te produkty powracają do obiegu przewodem 16, podczas gdy pozostałość wodno-alkoholową z tej destylacji przeprowadza się do kolumnienki głównej 4 przewodem 17.

Wreszcie z alkoholu zasilającego kolumnienkę 13, zawierającego w roztworze 12,3% benzyny, należy odciągać bez przerwy w tej kolumnie pewną ilość benzyny, aby utrzymać stały ładunek cieczy porywającej. W tym celu w miejscu 18 stosuje się odpowiedni spust o kilka półek poniżej tej kolumnienki w punkcie, gdzie nie dopływa octan metylu. Tak oddzielona benzyna powraca do kolumny głównej 4 przewodem 19.

U podstawy kolumnienki końcowej 13 odciąga się alkohol czysty o żądanym stężeniu.

Jeśli brzeczka jest stosunkowo rozcieńczona, to można bez nakładu ogrzewać kolumnienkę 13, której temperatura u podstawy wynosi 78,5°C, stosując w tym celu część ciepła, zawartego w parach, unoszących się ze strefy wyczerpywania lub też ciepła, zawartego w wywarze.

W patencie Nr 17784 opisany jest aparat, pracujący z porywaczami tego samego rodzaju. Lecz w wymienionym patencie chodziło o sposób otrzymywania alkoholu absolutnego a nie o sposób oczyszczania alkoholu.

Podobieństwo obu procesów jest jednakże jedynie pozorne. Istota zjawisk, zachodzących w obu tych przypadkach, jest zasadniczo różna.

Według patentu Nr 17784 porywacz stosuje się jedynie w górnej części kolumny. Praca odbywa się definitywnie tak, jak gdyby chodziło o zwykłą kolumnę do stęża-

nia, w której półki górne załadowane są porywaczem. Zapomocą spustów bocznych otrzymuje się ciecz jednorodną, złożoną z alkoholu bardzo stężonego, zawierającą nieco porywacza oraz oprócz tego pewną ilość olejów fuzlowych. Tama, wytworzona przez spływ powrotny alkoholu o dużym stężeniu, nie jest w stanie usunąć radykalnie tych produktów.

Natomiast według niniejszego wynalazku porywacz pracuje w całej części kolumny, gdzie odbywa się stężanie alkoholu i zapobiega zupełnie wznoszeniu się olejów fuzlowych z alkoholem. Przez zastosowanie spustów bocznych otrzymuje się niejednorodną mieszaninę potrójną: porywacza-alkoholu-wody, która przez dekantację daje alkohol znacznie mniej stężony, niż w przypadku poprzednim, lecz znacznie lepiej pozbawiony zanieczyszczeń brzezki początkowej.

Poza tem wynalazek niniejszy zawiera odmianę opisanego powyżej sposobu wykonania, przyczem odmiana ta znacznie upraszcza obróbkę warstwy wodnej z dekantownika.

Polega ona na dostosowaniu ładunku cieczy porywającej w kolumnie głównej 4 zapomocą jego zmniejszenia tak, ażeby powyżej dopływu brzezki pozostawić kilka półek załadowanych alkoholem (np. półek oznaczonych liczbą 4' na fig. 2, zachowując jednocześnie dużą ilość półek ochronnych, załadowanych porywaczem i przeznaczonych, jak w przypadku poprzednim, do zapobiegania wznoszeniu się olejów fuzlowych). W tych warunkach usuwanie wody, dostarczanej przez pary alkoholowe, jest mniej szybkim skutkiem zupełnego braku porywacza na pierwszych półkach stężania i mieszanina, odciągana z boku w górnej części kolumny, nie odpowiada składem swym mieszaninie potrójnej, złożonej z czystego alkoholu, wody i porywacza, jest ona uboższa w wodę, a bogatsza w alkohol, a zatem posiada skład pośredni między mie-

szaniną potrójną a mieszaniną podwójną, złożoną z alkoholu i porywacza.

Mieszanina ta jest naogół jednorodna, nawet na zimno, lecz, dzięki znacznej zawartości w niej ciał porywających (70 do 75%), łatwo jest w każdym przypadku spowodować jej dekantację zapomocą małego dodatku wody, który dobiera się tak, ażeby otrzymać warstwę wodną, w której stosunek $\frac{\text{alkohol}}{\text{woda} + \text{alkohol}}$ odpowiada znacznemu stężeniu np. 90 do 96° Tr.

Następnie tę warstwę wodną obrabia się w kolumnie końcowej 13, jak to wyjaśniono w związku z fig. 1, lecz (i na tem właśnie polega zaleta niniejszej odmiany) mieszanina potrójna złożona z czystego alkoholu, wody i porywacza, otrzymana u szczytu tej kolumnienki, daje po dekantacji w dekantowniku 14 warstwę, złożoną z alkoholu o stężeniu znacznie słabszem od stężenia cieczy, zasilającej kolumnienkę (np. 87° Tr. w przypadku wybranej benzyny).

W tych warunkach odwadnianie warstwy dolnej z dekantownika 9 można łatwo skutecznie zapomocą destylacji azeotropowej w kolumnie końcowej 13 bez stosowania jakiegokolwiek porywacza pomocniczego, niezbędnego w przypadku fig. 1. Dzięki temu kolumnienka 1, przeznaczona do odzyskiwania tego drugiego porywacza niema racji bytu i może być pominięta. Otrzymuje się więc zespół aparatów, przedstawiony na fig. 2. Poza tem należy zaznaczyć, że praca w kolumnie 13 zostaje znacznie ułatwiona, ponieważ zasilający tę kolumnienkę alkohol jest już dość stężony.

Zapomocą odmiany sposobu według niniejszego wynalazku osiąga się nie tylko znaczną oszczędność pary w kolumnie 13, lecz także znaczną oszczędność aparatury, a poza tem jest korzystne ze względu na stosowanie jedyne go porywacza w całym zespole aparatów.

Obróbka warstwy porywacza z dekan-

townika 9 oraz odciąganie olejów i zanieczyszczeń wykonywa się tak, jak opisano sposób pracy w związku z fig. 1.

Aby odprowadzić porywacz z dekantownika 14 do kolumny głównej 4 można połączyć bezpośrednio ten dekantownik z przewodem 19 zapomocą przewodu 18a.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób bezpośredniego otrzymywania alkoholu czystego z brzeczek albo z rozcieńczonych roztworów alkoholowych, znamieny tem, że w strefie stężania (6) kolumny rektyfikacyjnej (4) stosuje się jakikolwiek znany porywacz, służący do odciągania wody przy azeotropowym odwadnianiu alkoholu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że oczyszczony alkohol odciąga się z górnych pólek strefy stężania (6) z boku kolumny rektyfikacyjnej (4) w miejscu (8) w postaci potrójnej mieszaniny azeotropowej alkoholu, wody i porywacza, którą na zimno lub na gorąco dekantuje się, przyczem wytwarza się warstwa bogata w porywacz, którą zawraca się do kolumny głównej, i warstwa wodno-alkoholowa, którą obrabia się znanymi środkami, w celu oddzielenia rozpuszczonego porywacza i ewentualnego stężenia tej warstwy aż dożądanego stopnia.

3. Sposób według zastrz. 2, znamieny tem, że oleje fuzlowe odciąga się z dolnej części kolumny rektyfikacyjnej, mianowicie w strefie (7), zawartej między strefą stężania (6) a płytami załadowanymi porywaczem, w której oleje mogą się gromadzić w znacznej ilości.

4. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że przedgon, który gromadzi się u wierzchołka kolumny rektyfikacyjnej jednocześnie z potrójną mieszaniną alkohol-woda-porywacz, odciąga się w sposób znany, stosowany do odwadniania alkoholu zanieczyszczonego.

5. Sposób według zastrz. 1, w zastosowaniu do obróbki, otrzymanej według zastrz. 2, warstwy wodno-alkoholowej, znamieny tem, że warstwę tę stęża się dożądanego stopnia zapomocą destylacji azeotropowej w małej kolumnie końcowej (13), przyczem jako porywacz wody stosuje się ciecz pomocniczą z kolumny głównej w mieszaninie z drugim porywaczem, do pewnego stopnia rozpuszczalnym w wodzie, w celu obniżenia zawartości alkoholu w warstwie wodnej, oddzielonej w dekantowniku (14) małej kolumny końcowej, i odciąga bez przerwy z odpowiedniej strefy kolumny końcowej taką ilość porywacza, jaka jest rozpuszczona w cieczy zasilającej kolumnę końcową, który to porywacz odprowadza się bez przerwy do kolumny głównej.

6. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że zasilanie porywaczem kolumny głównej zmniejsza się i reguluje tak, aby powyżej miejsca zasilania brzeczką pozostawić kilka pólek załadowanych alkoholem, zachowując dostateczną ilość pólek załadowanych porywaczem, w celu zapobieżenia wznoszeniu się olejów fuzlowych, wskutek czego mieszanina alkoholu, wody i porywacza, zawierająca mniej wody od czystej potrójnej mieszaniny azeotropowej, odciąga się z boku.

7. Sposób według zastrz. 6, znamieny tem, że mieszaninę, odciąganą z boku kolumny, dekantuje się, ewentualnie po dodaniu wody, aby otrzymać w każdym razie warstwę o wyższej zawartości alkoholu i nieznacznej ilości porywacza, którą można odwoźnić zapomocą zwykłej destylacji azeotropowej w małej kolumnie końcowej bez dodatku porywacza dodatkowego.

Usines de Melle
Société Anonyme.
Henri Martin Guinot.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.

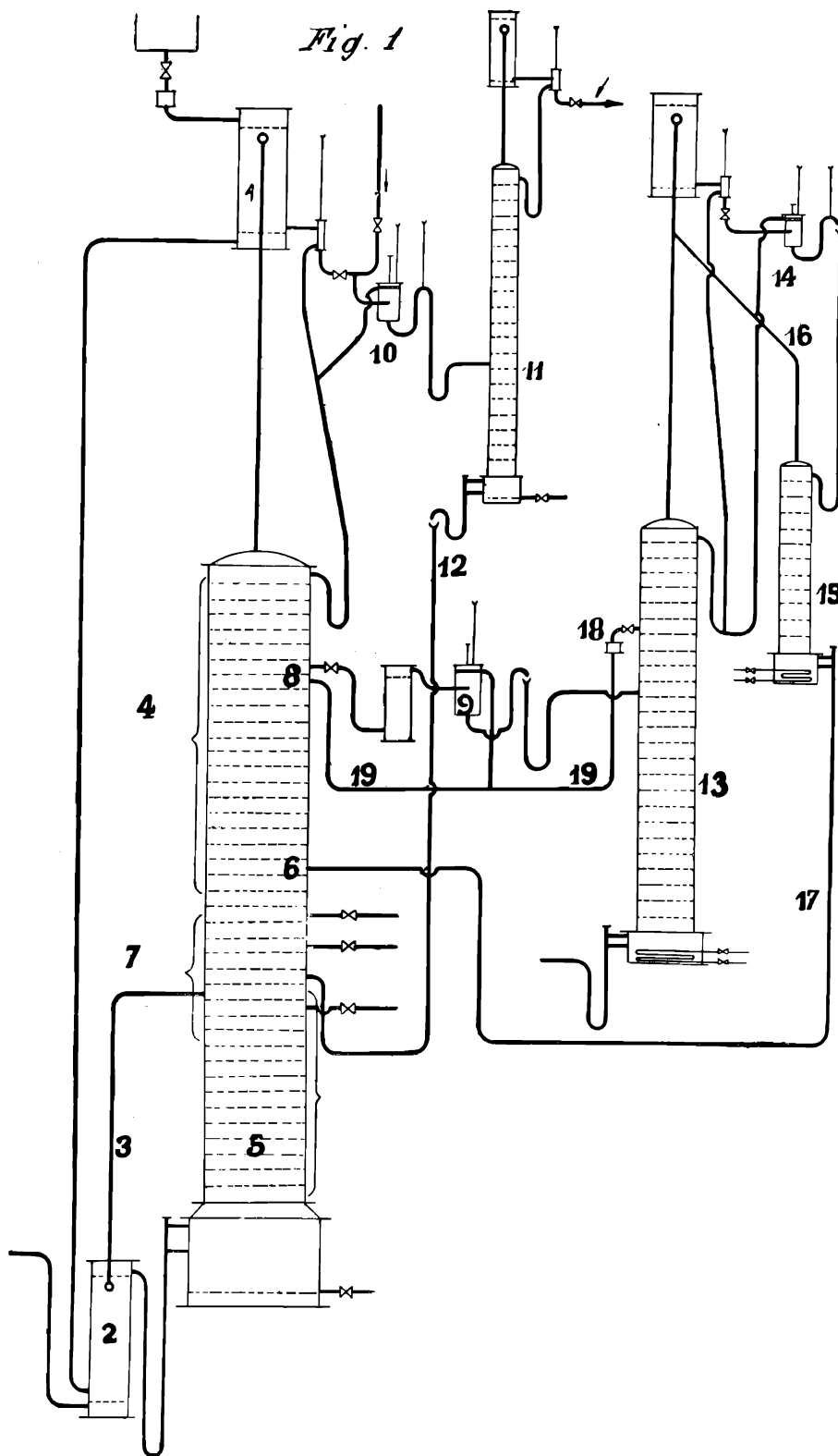


Fig. 2

