

# KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Klasa 6 (7)

Izdan 1 februara 1934

## PATENTNI SPIS BR. 10612

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

Postupak za rektifikaciju alkohola.

Prijava od 4 jula 1932.

Važi od 1 juna 1933.

Traženo pravo prvenstva od 6 jula 1931 (Francuska).

Za odvajanje patočnog ulja kod rektifikacije alkohola izrađeno je više postupaka, ali koji svi imaju nedostatak, da ne odstranjuju bestraga patočno ulje, neekonomični su i ne daju veliki dobitak na alkoholu ugodnog okusa.

U diskontinuiranim uređajima od Savallea ili u kontinuiranim aparaturama od Barbeta spriječava se uspinjanje patočnog ulja skupa s rektificiranim alkoholom jakim protokom visokoprocenatnog alkohola, koji vuče sa sobom patočno ulje prema dolje.

U uređajima za rektifikaciju od Guillaumea radi se osim toga sa mjesnim razrijeđenjima alkohola. Ovaj postupak je po prijaviteljima poboljšan pregrađivanjem toplom vodom, koja olakšava uzdizanje patočnog ulja i zadržava alkohol.

Mariller podvrgava alkoholne pare djelovanju apsorpcionih sredstava, koja prostrujavaju kolone, rastapaju nečistoće, koje treba izvući, i odvode. Različiti postupci nisu doveli do zadovoljavajućih rezultata.

Postupak za rektifikaciju alkohola, koji tvori predmet predležećeg pronalaska, počiva na jednom novom principu, koji vodi do čistijeg i neutralnijeg alkohola uz vrlo malu potrošnju toplinske energije i veći dobitak finog spirita.

Prema pronalasku koncentriraju se alkoholne pare u prisustvu jednog trećeg tijela, koje se jedanput za uvijek dovede u kolone. Ovdje se radi o istim sredstvima, koja se upotrebljavaju za odstranjivanje

vode kod proizvodnje apsolutnog alkohola.

Našlo se, da ove tekućine posjeduju iznenadujuću sposobnost, da potpuno spriječavaju uspinjanje patočnog ulja skupa s alkoholom. Patočna ulja se sabiru neposredno ispod zone, u kojoj se nalazi treće tijelo. Ostale se mogu odstranjivati u daleko višoj koncentraciji nego što je to bilo moguće po do sad poznatim postupcima.

Alkohol se uzdigne po izvlačnim tekućinama sa izvjesnom količinom vode, te je već nakon nekoliko plata potpuno oslobođen od patočnog ulja. Opet ga nademo u heterogenoj tekućini, koja prekriva plate koncentracione kolone. Treba dakle na stranu izvlačiti ovu smjesu sa samo malo plata ispod glave kolone. Alkoholni sloj se odijeli nakon dekantiranja u hladnoći ili u vrućini, te se nakon toga destilacijom oslobodi tekućih sredstava za izvlačenje, pa tako dobijemo potpuno čisti alkohol sa manje ili više vode.

Na glavi koncentracione kolone skupljaju se osim treće azeotropne smjese iz tekućeg sredstva za izvlačenje, vode i alkohola, koji tvori glavni dio destilata, još hlapljive nečistoće kao acetaldehyd, amoniak, alifatički amin, aceton, laki esteri kao ethylacetat, rastopljeni plinovi i t. d. Ove možemo odstraniti ispiranjem jedne frakcije destilata i destilacijom vodenog sloja po pravilima, koja vrijede kod azeotropnog odvodnjavanja i čišćenja.

Na dnu koncentracione kolone se skupljaju ulja, koja se uspješno zadrže u zoni, koja se nalazi između ishlapne kolone i plata, koje su napunjene tekućim sredstvom za izvlačenje. U ovoj zoni se može pustiti, da se u većoj količini skupljaju bez kvara patočna ulja, što pojednostavnjuje znatno njihovo uklanjanje.

Prema novom postupku dobiveni alkohol je općenito premalo koncentriran, da bi ga se moglo iznijeti na tržište. Da bi se povisila stepenost, možemo se poslužiti običnom destilacijom; ali je ovaj postupak skupocjen, pošto se za povišenje koncentracije na pr. od 85 na 95° G. L. upotrebi skoro isto toliko pare kao za koncentraciju od 50 na 95° G. L. (vidi Savarit: «Étude graphique des colonnes à distiller des mélanges binaires et ternaires», Chimie et Industrie, congrés des combustibles liquides 1923).

Daljnje obilježje pronalaska sastoji se u tome, što se stepenost povisi u jednoj zaključnoj koloni po azeotropskoj metodi, ako se kao sredstvo za izvlačenje za vodu upotrebi ista tekućina, koja je služila za izvlačenje alkohola u glavnoj koloni. Na taj se način može u jednom jedinom radnom hodu koncentrirati alkohol i odstraniti sredstvo za izvlačenje.

Alkohol se može koncentrirati do poželjnog stepena, te na koncu do potpunog uklanjanja vode. Da bi se količina tekućeg sredstva za izvlačenje držala konstantnom u obim kolonama, mora se u toku koncentracije odvoditi iz zaključne kolone stalno toliko sredstva za izvlačenje, koliko joj ga privodimo sa alkoholnom tekućinom, te tu količinu treba kontinuirano natrag voditi u glavnu kolonu.

Kao tekuće sredstvo za izvlačenje može se uzeti općenito sve tekućine ili tekuće smjese, koje su poznate za obično odstranjivanje vode iz alkohola, naročito pak one, koje daju veliku količinu vodeno alkoholnog sloja sa velikim sadržajem alkohola.

Novi postupak se može provesti kod običnog pritiska ili kod drugih tlačnih odnosa, ako se radi oko ponovnog dobijanja topline ili oko postignuća povoljnije azeotropičke smjese.

U sljedećem primjeru, koji ne ograničuje pronalazak, razjasnićemo novi postupak.

Alkoholna tekućina, koju obrađujemo, predgrije se najprije u zagrijaču 1, te je prema potrebi vodimo kroz uređaj za izmjenu topline 2, kojega prostrujavaju pomije, a nato kroz cijev 3 u jednu visokostepenu kolonu 4, radi ishlapljivanja u zoni 5. Pare, koje potječu iz hlapne zone,

penju se gore u koncentracionu kolonu, koja je jedanput za uvijek opskrebljena izabranim benzinom, koji vrije kod nekih 100°. Ovaj tvori sa vodom i alkoholom smjesu sa minimalnim vrelištem (68,3°) u sljedećem sastavu:

Gornji sloj	benzin	94,3%
sa 58,9 tež. %	alkohol	5,4%
	voda	0,3%

Sastav	benzin	60,6%
ukupnog	alkohol	32,6%
destilata	voda	6,8%

Donji sloj	benzin	12,3%
sa 41 tež. %	alkohol	71,5%
	voda	16,1%

Benzin se pridoda na taj način, što izostane jedna zona, koja obuhvaća samo nekoliko plata u donjem dijelu koncentracione kolone; to se daje lako kontrolirati temperaturom tekućine, koja vrije na različitim platama. Ova zona 7 je predviđena za patočna ulja, koja se zadrže radi prepreke, koju tvori benzin, te se na obični način vade.

Skoro sve plate koncentracione kolone se natovare tako sa ovom ternarnom heterogenom smjesom iz benzina-alkohola-vode; prema gornjem dijelu kolone izvlači se tekućina sa strane kod 8, te se nakon hlađenja dekantira u 9. Gornji sloj, koji je bogat sredstvom za izvlačenje, vraća se natrag u glavnu kolonu kroz cijev 19; donji vodeno-alkoholni sloj se odvodi sa poželjnom brzinom; on sadrži 81,7 tež. % alkohola, u kojemu je rastopljeno 12,3% benzina. Alkohol je potpuno slobodan od natočnih ulja i kiselina.

U gornjem dijelu glavne kolone 4 sabiru se hlapljive dropne nečistoće, kao ugljična kiselina, amoniak, acetaldehyd, alifatički amin, lagani esteri. Ove leže u velikom razrijeđenju u ternarnoj smjesi benzina-alkohola, — vode, koja tvori glavni sastavak destilata. Da ih odstranimo, odvede se jedan dio ove, opere se vodom i dopremi se smjesa u posudu za odvajanje 10. Gornji na benzinu obilni sloj vraća se natrag u glavnu kolonu; sloj, koji sadrži hlapive nečistoće pušta se u kolonu 11, u čijoj glavi se dobije prvi proizvod u koncentriranoj formi i može se odvesti. Jako očišćeni vodeno-alkoholni sloj otiče na donjem dijelu kolone i vraća se kroz cijev 12 natrag u glavnu kolonu.

Očišćeni alkohol iz suda za odvajanje 9 dolazi u jednu malu zaključnu kolonu 13 i tamo se koncentrira na željeni stepen azeotropskom destilacijom uz upotrebu istog pomoćnog sredstva, koje sada fungira kao sredstvo za odstranjivanje vode. Treba pripaziti, da se običnim odstranji-

vanjem vode u glavi pomoćne kolone 13 dobije ternarna smjesa benzina-alkohola-vode, čiji donji sloj sadrži iste sastavine kao dovedena tekućina, ako se ne predvide posebne mjere, te bi prema tome destilacija u pomoćnoj koloni bila potpuno bezuspješna. Ako se hoće izostaviti nekomodna upotreba soli za odstranjivanje vode, kao kalijevo karbonata, moraju se uslovi dekantiranja ternarne smjese popraviti na drugi način. To se postizava tako, da se upotrebljava jedna pomoćna tekućina za izvlačenje, čijim djelovanjem prelazi jedan dio alkohola, koji je sadržan u vodenom sloju, u gornji sloj dekantirane ternarne smjese; vodeni sloj postaje tim još obilniji na vodi. Pomoćna dodatna tekućina, koja je predviđena samo za dekantiranje, mora biti tako lagana, da zaostane na gornjim platama kolone 13; osim toga mora ona biti nešto topiva u vodi. Ovim uslovima odgovaraju među ostalim methyl i ethylacetat, benzol, izopropyloxyd; cyclohexan nasuprot nije zgodan radi njegove potpune netopljivosti u vodi. Kad se ova pomoćna sredstva dodaju u maloj mjeri smanjuje se volumen donjega sloja iza kondenzacije ternarne smjese sa minimalnim vrelištem, a znatno poraste sadržina vode ovoga sloja. Ako na primjer dodatkom nešto methylacetata temperatura u glavi kolone 13 spane od 68,5° na 65°, pokazuje donji sloj ovaj sastav:

sredstvo za izvlačenje	14%
methylacetat	18%
alkohol	44%
voda	24%

Ovaj sastav odgovara običnom 65% -tnom alkoholu. Pod ovim uslovima uspijeva vrlo lako koncentracija; u sudu za odvajanje 14 odvojeni donji sloj iz destilata kolone 13 dolazi u pomoćnu kolonu 15, da se tu oslobodi otopljenoga benzina i methylacetata; oba spoja se vraćaju kružnim tokom kroz svinutu cijev 16 natrag u kolonu 15, dok vodeno-alkoholni destilacioni zaostatak odlazi ponovno u glavnu kolonu 4, kroz cijev 17.

Pošto alkohol, koji prispjeva u kolonu 13, sadrži 12,3% rastopljenog benzina, mora se ovaj posljednji kontinuirano nazad privoditi u glavnu kolonu, da bi u njoj imali konstantnu količinu sredstva za izvlačenje. U tu svrhu je u 18 nekoliko plata ispod glave kolone predviđen odvod u jednom odjelku, u koji ne dolazi methylacetat, te kroz taj odvod privodi se natrag benzin kroz cijev 19 u glavnu kolonu 4.

Na dnu zaključne kolone 13 dobiva se čisti alkohol poželjnog stepena.

Ako je drop srazmjerno razdijeljen, može se kolona 13 besplatno zagrijavati, te temperatura njezinog donjeg dijela iznosi 78,5°; za to se upotrebi jedan dio topline, koju sadrže pare iz kolone za izhlapljivanje ili jedan dio topline pomije.

Vlasnica patenta je opisala jednu sličnu aparaturu u njenoj njemačkoj patentnoj prijavi 6 b S 18.30 »Procédé et appareil pour l'obtention d'alcool à haut degré«, koja radi analogno sa sredstvima za izvlačenje sličnih svojstava. Ali tamo se radi o jednom postupku za dobivanje apsolutnog alkohola, dakle ne o čišćenju alkohola.

Postoji dakle samo prividna sličnost između oba postupka. U oba sluajaja odigravaju se sasvim različiti procesi.

Kod starijeg postupka djeluje sredstvo za izvlačenje samo u gornjem dijelu kolone. Čitav proces teče kao u običnoj koncentracionoj koloni, čije su gornje plate snabdjevene sredstvom za odvajanje. Postranim odvodom dobije se homogena tekućina, koja se sastoji iz jako koncentrovanog alkohola, koji sadrži nešto sredstva za izvlačenje i u izvjesnoj količini patočnih ulja. Prepreka, napravljena natražnim tokom visokostepenog alkohola, nije u stanju da potpuno odvoji ove produkte.

Prema pronalasku radi sredstvo za izvlačenje u čitavom odjelku kolone za koncentraciju i djeluje nasuprot izdizanju patoćnog ulja zajedno sa alkoholom. Postranim odvodom dobije se ternarna heterogena smjesa sredstva za izvlačenje-alkohola-vode, koja dekantiranjem daje manje koncentrovani alkohol u poredbi sa starijim postupkom, ali koja je potpuno bez nečistoće izlaznog dropa.

#### Patentni zahtjevi:

1. Postupak za direktno dobivanje čistog i ugodnog okusa alkohola iz dropa ili razrijeđene alkoholne otopine, naznačen time, što se u odjelu za koncentraciju jedne visokostepene kolone upotrebljava tekuće sredstvo za izvlačenje, kako se obično upotrebljava za odstranjivanje vode kod azeotropskog odstranjivanja vode iz alkohola, pri čemu sredstvo za izvlačenje nosi alkohol prema glavi kolone i potpuno spriječava skupno povlačenje patoćnog ulja.

2. Postupak po zahtjevu 1, naznačen time, što se očišćeni alkohol izvlači postranim odvodom tekućine iz gornjih plata visokostepene kolone, pri čemu se izvučena tekućina sastoji iz ternarne azeotropске smjese alkohola-vode-sredstva za izvlačenje, koja se dekantira u toplini ili

hladnoći, pri čem nastaje jedan sloj obilan sredstvom za izvlačenje, koji se vraća u glavnu kolonu, i vodeno-alkoholni sloj, koji se obrađuje na poznati način za odvajanje otopljenog sredstva za izvlačenje i u danom slučaju za njihovu koncentraciju do željenog stepena.

3. Postupak po zahtjevu 1, naznačen time, što se patočno ulje izvlači u donjem dijelu koncentracionog odjela visokostepene kolone u zoni, koja leži između ishlapne kolone i plata sa sredstvom za izvlačenje, a u kojoj je ulje potpuno sadržano, te se tim postizava, da se bez kvara u ovoj zoni može nakupiti ulje u većoj količini.

4. Postupak po zahtjevu 1, naznačen time, što se prvi produkt, koji se je sabrao istovremeno u glavi kolone sa ternernom smjesom alkohola-vode-sredstva za izvlačenje, izvlači po pravilima, koja vrijede za odstranjivanje vode iz nečistog alkohola.

5. Postupak po zahtjevu 1, za obrađivanje prema zahtjevu 2 dobivenog vodeno-alkoholnog sloja, naznačen time, što se ovaj sloj koncentrira do željenog stepena azeotropskom destilacijom u jednoj maloj zaključnoj koloni, pri čemu se upotrebljava kao sredstvo za izvlačenje vode pomoćna tekućina glavne kolone u mješavini sa jednim drugim ishlapljivim sredstvom za izvlačenje, koje je do izvjesnog stepena u vodi topivo i određeno za to, da se snizi sadržina alkohola vodnjikavog sloja, koji je sadržan u posudi za odvajanje male zaključne kolone.

6. Postupak po zahtjevima 1 i 5, naznačen time, što se iz jednog prikladnog odjeljka zaključne kolone kontinuirano oduzima toliko sredstva za izvlačenje, koliko ga je otopljeno u tekućini, koja se dovodi u zaključnu kolonu, te što se tako oduzeto sredstvo za izvlačenje kontinuirano natrag vraća u glavnu kolonu.



