

# KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 6 (3)

IZDAN 1 SEPTEMBRA 1940

## PATENTNI SPIS BR. 16077

„Dizem“ Soci t  Anonyme, Gen ve, Švajcarska.

Poboljšani postupak i uređaj za rektifikovanje nečistih alkoholnih tečnosti.

Prijava od 23 marta 1939.

Vaţi od 1 decembra 1939.

Etilalkohol proizveden fermentovanjem ili sintezom, sadrţi razne nečistoće koje poglavito obuhvataju druge alkohole kao na primer propilalkohol, izobutilalkohol, izoamilalkohol, aldehide, estere, ketone, acetale, kiseline amine i jedinjenja ovih tela medusobno ili sa etilalkoholom.

U toku rektifikovanja etilalkohola pomoću običnih postupaka, dobija se sporedni proizvod koji je ovde nazvan „proizvod rdavog ukusa“ koji osim navedenih nečistoća sadrţi veliku proporciju etilalkohola. Rektifikovanje klasičnim metodom ne dopušta odvajanje etilalkohola sadrţanog u ovim proizvodima rdavog ukusa, na potpun i koristan način i u vidu čistog proizvoda, usled bliskosti tačke ključanja različitih tela sadrţanih u ovoj smeši i od kojih neka, medusobno, ili sa etilalkoholom i vodom, daju azeotropne smeše. Proizvodi rdavog ukusa u trgovini imaju veoma malu vrednost i naročito ulaze u sastav alkohola za gorivo.

Zna se da se, ako se destiliše kakav vodeni rastvor koji je siromašan etilalkoholom na primer tečnosti koje su malo rastvorljive u vodi (esteri, viši alkoholi, kao izobutilalkohol ili izoamilalkohol i t. d.) ovi produkti brzo eliminišu usled njihovog velikog koeficienta isparljivosti. Između ostalih su Sorel, Barbet, Guinot, Dietrich i Grassmann odredili koeficiente isparljivosti, (niţe označene sa K) raznih nečistoća malo rastvorljivih koje obično prate etilalkohol. Po ovim radovima, koeficient isparljivosti je u toliko veći u koliko je količina etilalkohola manja. Polazeći od ove osobine je već predlagano, da se alkoholne

komine pre iš avaju, i još 1911 je Guillaume predvideo dodavanje tople vode u toku rektifikovanja, u cilju da se bolje ekstrahuju nečistoće. Ipak je ovo uklanjanje nečistoća bilo delimično i nedovoljno, usled koncentrisanja alkohola na vrhu stuba za prečišćavanje. Treba takode navesti da je predlagano da se kakva nerastvorljiva tečnost odvoja od kakve druge rastvorljive tečnosti dodavanjem vode na vrhu stuba.

Ovi su postupci uopšte poznati pod imenom „postupci hidroselekcijom“.

Da bi se hidroselekcijom odvojila kakva nečistoća etilalkohola, potrebno je, da ova nečistoća ima koeficient isparljivosti viši od koeficienta isparljivosti ovog alkohola.

Ako se poznaje koeficient K isparljivosti kakve nečistoće u zavisnosti od koncentracije, moguće je izračunati, iz klasičnih formula, koje se nalaze u specijalnim delima, broj spratova (polica) koji treba dati stubu za hidroselekciju kao i broj kalorija koje treba dovoditi da bi se izvelo ovo odvajanje.

Posmatrajući najprostiji i najidealniji slučaj, t. j. slučaj u kojem koeficient K ostaje konstantan a teţiina pare na spratovima nepromenljiva, zna se da je, da bi se potpuno izgonilo telo sa koeficientom K, potrebno, da se emituje teţiina pare koja je bar jednaka  $\frac{1}{K-1}$  kilograma za 1 kilogram tečnosti dobivene na dnu.

S druge strane ako se ţeli da dobije na vrhu stuba za hidroselekciju nečistoća koja je oslobođena od etilalkohola, potrebno je, da se, za izvesnu datu teţiinu vode za ispiranje, utroši količina kalorija koja ne



prelazi izvesnu vrednost koju je lako odrediti.

Drugim rečima, grejanje stuba za hidroselekciju treba da se nalazi u veoma uskim granicama pošto se u slučaju viška kalorija, alkohol ne zadržava u gornjem delu stuba i u slučaju nepotpunog grejanja nečistoća se ne izgoni potpuno.

Zna se s druge strane da utrošak kalorija, da bi se izvestan alkohol koncentrisao, zavisi od obilnosti flegmi u alkoholu i da je utrošak pare u toliko veći u koliko je alkohorna vrednost flegmi manja; i suviše napredovala hidroselekcija dakle čini da neželjeno vodi ka veoma razblaženim alkoholnim flegmama koje je teško upotrebiti ekonomno.

Predmet ovog pronalaska jeste postupak za uspešno i ekonomsko odvajanje etilalkohola u vidu relativno čistog proizvoda nazvanog alkohol „dobrog ukusa“ sa nečistoćama nerastvorljivim u vodi (izobutilalkohol, esteri, i t. d..) i rastvorljivim (propilalkohol, acetaldehid, i t. d..) koje ga prate.

Ovaj postupak, koji se primenjuje uopšte na nečiste hidroalkoholne tečnosti „rdavog ukusa“, komine i t. d.. zahteva samo jedan stub za hidroselekciju i dopušta da se smanji utrošak kalorija, dajući praktično potpuno prečišćavanje etilalkohola.

Po ovom postupku, tečnost koja treba da se prečišćuje dovodi se u prvi stub za destilisanje koji se zagreva pri dnu a na vrhu zaliva toplom vodom; nečistoće odilaze na vrhu ovog stuba u stanju pare a na dnu otiče rastvor etilalkohola koji je oslobođen od isparljivih nečistoća i koji još sadrži izvesnu količinu viših alkohola i malo drugih nečistoća. Ovaj se rastvor upućuje u drugi stub za destilisanje, kao što je stub visokog stepena, u kojem se etilalkohol koncentriše i oslobada od ostatka nečistoća.

Prijavilac je osim toga našao, da je, da bi se olakšalo eliminisanje nečistoća na vrhu prvog stuba ili stuba za hidroselekciju, a da se pri tome učini ekonomnim kasnije koncentrisanje etilalkohola, podeno, da se uslovi rada ovog prvog stuba (ispuštanje uvedene nečistoće tečnosti, ispuštanje tople vode za zalivanje i ispuštanje pare za grejanje) regulišu tako, da na donjim spratovima ovog stuba, gde se izdvaja tečnost koja se upućuje u drugi stub, ova tečnost ima potpunu koncentrisanost alkohola koja se nalazi približno između 7 i 15%, a prvenstveno blizu 10%. Može se čak spuštati i do približno 5%.

Ovaj prvi stub ima osim toga dosta veliki broj spratova da bi nečistoće koje

izlaze na vrhu bile skoro oslobođene od etilalkohola.

Na dnu drugog stuba ili stuba za koncentrisanje prikuplja se komina iz koje je iscrpljen etilalkohol.

Prijavilac je našao, da je naročito korisno, da se ova komina upotrebi za zalivanje drugog stuba; time se povratno dobijaju kalorije koje se imaju na raspoloženju kao i voda, koja je upotrebljena za ispiranje, u vreme stavljanja u rad instalacije i održavaju se u kruženju male količine alkohola koje komina može još sadržati.

Ako tretirani proizvodi rdavog ukusa sadrže relativno malo propilalkohola i vrlo malo ili nimalo izoamilalkohola i izobutilalkohola, to je moguće da se iz komine ekstrahuje propilalkohol koji se prikuplja u koncentracionom stubu i nalazi se u pomenutoj komini, tretiranjem ove u pomoćnom stubu pre njenog upućivanja u stub za hidroselekciju.

Ako naprotiv proizvod rdavog ukusa sadrže izvesnu znatnu količinu izoamilalkohola i izobutilalkohola pored propilalkohola, prvi će znatno ometati odvajanje drugoga.

Prijavilac je našao da se ovi viši alkoholi prikupljaju u drugom stubu prema spratovima bliskim mestu napajanja i našao je da je najbolje rešenje za odvajanje ovih nečistoća bilo u tome da se ovi izdvoje na ovim spratovima i da se tako izdvojena tečnost vrati u stub za hidroselekciju, nekoliko spratova iznad mesta napajanja proizvodima rdavog ukusa pomenutog stuba i u zoni u kojoj tečnost sadrži 0,5 do 1,5% etilalkohola, što odgovara, za izvestan dati tok, potpuno određenom spratu. Usled slabe sadržine etilalkohola u ovoj zoni i u prvim nalazećim se spratovima dobija se praktično potpuno konačno odvajanje etilalkohola, koji može biti izdvojen u praktično čistom stanju prema gornjem delu drugog stuba, i viši alkoholi koji izlaze na vrhu stuba za hidroselekciju; istovremeno flegme koje izlaze na dnu stuba za hidroselekciju, imaju dosta visoku sadržinu etilalkohola da bi koncentrisanost i rektifikacija ovih flegmi bila relativno ekonomna.

Pare nečistoća koje odilaze na vrhu stuba za hidroselekciju korisno se upućuju prema sredini trećeg stuba, čije zagrevanje može biti relativno slabo, pošto se imaju kalorije koje su sadržane u ovim parama. Ovaj stub omogućuje da se na vrhu odvaja smeša nečistoća veoma isparljivih kao acetaldehid i etilacetat, nekoliko spratova niže smeša nečistoća bogatih propilalkoholom i nečistoćama srednje ispar-



Ijivim kao obični acetal i najzad na dnu smeša vode i nerastvorljivih ili veoma malo rastvorljivih nečistoća. Po hladenju, ova poslednja smeša može biti odvojena u dva sloja dekantiranjem; gornji sloj koji sadrži nerastvorljive nečistoće se izdvaja i niži vodeni sloj koji može sadržati tragove rastvorenih nečistoća se prvenstveno vraća u stub za hidroselekciju.

Dalji opis i priloženi nacrt odnose se na oblike izvođenja pronalaska koji su dati samo radi primera bez ikakvog ograničenja na ove, pri čemu razume se odlike koje proizilaze kako iz nacрта, tako i iz opisa čine sastavni deo ovog pronalaska.

Sl. 1 pokazuje šematički jedan uređaj koji je podesan za izvođenje postupka po pronalasku.

Sl. 2 pokazuje šematički jedan dopunski aparat koji se može dodati aparatu iz sl. 1.

Nečisti alkohol ili proizvodi rdavog ukusa kao najpodesniji ovaj će izraz biti upotrebljavan u celom opisu, ali on ne treba da se razume ograničeno) čiji je sastav poznat, nalaze se u sudu 1. Upotrebom slavine 2 i merača 3, izvesna određena zapremina tečnosti se upućuje u zagrevač 4, koji se greje parom koja izlazi iz stuba sa najvišeg stupnja 12.

Zagrejani proizvodi rdavog ukusa dospavaju kroz cev 5 na stranu stuba 6 zalivanog kominom na vrhu i zagrevanog na dnu kakvom vijugavom cevi ili kakvim snopom cevi. Ovaj je stub brižljivo izolisan tako, da se izbegava svaki nekorisni utrošak kalorija koji bi prouzrokovao, osim toga izvesnu koncentrisanost štetnog alkohola, na nižim spratovima ovog stuba. Iz istog razloga tečnosti treba da dolaze u stub 6 tople, sa temperaturom bliskom ključanju.

Pare koje odlaze iz stuba 6 dospavaju u stub 7 koji je pri vrhu snabdeven kondenzatorom 8 a na dnu kakvom vijugavom cevi ili drugim uređajem za grejanje. Jedan deo kondenzovane tečnosti kod 8 vraća se kroz cev 8a u vrh stuba 7 a drugi deo koji je obrazovan iz smeše lakih nečistoća kao što su aldehidi, jedan deo estera i ketona se oduzima na slavini 9. Malo niže se na slavini 9a oduzima tečnost koja je bogata propilalkoholom i može sadržati još i estera, ketona i acetala. Iz tečnosti su iscrpeni laki produkti na nižim spratovima stuba 7. Na dnu ovoga stuba izlazi heterogena tečnost koja se ponovo hladi u uređaju 9b za hladenje i koja utiče u sud 9c za pretakanje gde se deli u dva sloja. Gornji sloj koji je bogat višim nerastvorljivim alkoholima otiče preko preliva 10. Vodeni sloj koji može sadr-

žati tragove etilalkohola i rastvorene nečistoće vraća se u stub 6 kroz cevi 10a i 10b pošto je zagrejan na oko 90° prolazanjem kroz zagrevač 10c parom. Ovaj zagrevač 10c prima isto tako, kroz cev 10d, jedan deo nečistoća na vrhu stuba 12 ekstrahovanih iz kondenzatora 16 i čije se davanje reguliše pomoću slavine 10e.

Za jedan dati deo proizvoda rdavog ukusa i za rad sa konstantnim davanjem grejanje stuba 6 ostaje nepromenljivo.

Regulisanje grejanja se omogućuje pomoću pokazivanja merača 6a.

Kod stuba 6 koji ima 40 spratova, nađeno je, da se optimalni utrošak kalorija nalazi između 3000 i 4000 kalorija za 100 kilograma komina od 10° G. L. dobijenih na dnu i to za veliki broj tretiranih delova proizvoda rdavog ukusa od kojih će jedan biti niže bliže opisan.

Medutim se može podešavati grejanje, prema kakvoći proizvoda rdavog ukusa, a da se ipak ne izade iz okvira ovog pronalaska. Zato se prati iscrpljivanje alkohola u gornjem delu stuba 6 uzimanjem pare od nekoliko spratova ispod vrha stuba, njihovim kondenzovanjem u uređaju 6b za hladenje i merenjem stepena G. L. u vodenom sloju kondenzata.

Flegme iz kojih su izvođene veoma isparljive nečistoće ali koje još sadrže i drugih nečistoća a naročito više alkohole, dospavaju kroz cev 11 u stub 12 za destilisanje u visokom stepenu, grejan kakvom vijugavom cevi ili snopom cevi. Preko preliva stuba 12 izlaze kroz cev 15 kominne iz kojih je iscrpen alkohol i koje se unose u sud 13. Može se kroz cev 19 dodati u ovaj sud malo vode za čišćenje. Preliv 19a za vodu je takode predviđen na sudu 13. Pomoću cevi 15a i crpke 14 topla komina se upućuje ka vrhu stuba 6.

Alkoholne pare koje se oslobađaju na vrhu stuba 12 bivaju upućene najpre u zagrevač 4 gde zagrevaju proizvode rdavog ukusa a kondenzat se vraća kroz cev 4a u vrh stuba 12; višak alkoholnih para prelazi kroz cev 4b u uređaj 16 za hladenje gde se ove pare kondenzuju i hlade. Kroz 10d se izdvaja mala količina proizvoda sa vrha stuba koji se upućuju na prečišćavanje u stub 6. Može se takode s vremena na vreme kroz slavinu 10f uzimati jedan deo ovih proizvoda sa vrha stuba, naročito ako sadrže metilalkohola.

Čist etilalkohol se izdvaja kod 12a na nekoliko spratova ispod vrha stuba 12 i hladi se u uređaju 18 za hladenje.

Propilalkohol, izobutilalkohol, izoamilalkohol, kao i neke druge nečistoće koncentrišu se u stubu 12 i naročito na nekoliko spratova iznad ulaska cevi 11. Pomo-



ću slavina R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> čiji se ispuštani mlaz može regulisati, izdvaja se na ovim spratovima tečnost koja je bogata višim alkoholima i etilalkoholom i koja se meri meraćem 20a. Ova se tečnost prima emulgatorom 21a (ili proizvoljnim drugim elevatorom) obrazovanim iz jedne ili više cevi kroz čiju unutrašnjost kruži tečnost a spolja živa para. Smeša alkohola dospeva kroz cev 22a ka višim spratovima stuba 6 u zonu u kojoj je sadržina etilalkohola mala i nalazi se između 0,5 i 1,5%.

Mogu se takođe nečistoće izdvajati u stanju pare na stubu 12 i ove pare upućivati ka vrhu stuba 6, ali je nađeno da je regulisanje tečnošću jednostavnije.

Primer. — U stub 6 se na čas uvodi 1000 kg proizvoda rdavog ukusa, koji sadrže 4% aldehida, 5% estera 5% propilalkohola, 7% viših alkohola, 20% vode i 59% etilalkohola. Pošto grejanje stuba 6 iznosi oko 285.000 kalorija na čas, to od prilike čini 3.400 kalorija na 100 kg flegmama izlazećih iz dna stuba 6, vodeći računa o gubitcima kalorija radijacijom.

Pomoću crpke 14 se dovodi 7.000 kg na čas komine, u gornji deo stuba 6. Izdvaja se iz stuba 7 kroz slavine 9 i 9a od prilike 175 kg tečnosti koja sadrži aldehide, estere, propilalkohol i oko 20% vode i iz suda 9c za pretakanje, kroz slavinu 10, izdvaja se 78 kg viših alkohola koji sadrže 10% vode. Kod 18 se izdvaja od prilike 620 kg rektifikovanog alkohola dobrog ukusa od 96° G. L. i vraća se u stub 6 kroz slavinu 10e, 20 kg smeše etilalkohola i nečistoća sa vrha stuba.

Stub 12 kroz cev 11 dobija 8067 kg tečnosti od 8,5% etilalkohola i od prilike 0,9% viših alkohola pretežno sa propilalkoholom. Kroz merač 20 a se izdvaja 300 kg tečnosti od 50% vode, 25% etilalkohola, približno 25% viših alkohola koji se vraćaju kroz cev 22a u stub 6.

Sl. 2 pokazuje jedan uređaj koji se može dodati uređaju iz sl. 1 u slučaju proizvoda rdavog ukusa bogatih aminima sa niskom tačkom ključanja. (Na ovoj slici crtasto pokazani organi su organi koji su već opisani u odnosu na sl. 1 a organi pokazani celim linijama su organi dopunskog aparata). Jedan deo para sa vrha stuba iz stuba 12 se uzima ispred ulaza u zagrevač 4 i upućuje cev 25 u mali stub 26 zalivan razblaženim rastvorom kiseline koji ulazi kod 27 (prvenstveno kakav rastvor sumporne kiseline od 5%). Amini se fiksiraju u vidu neisparljivih soli i zagrevajući stub 26 pri dnu, eliminišu se na vrhu isparljive nečistoće koje se kondenzuju u uređaju 28 za hlađenje i koje se mogu uputiti pomoću cevi 29 u stub 6. (Eventualno jedan deo

nečistoća može biti upućen nazad u stub 26, kao što je pokazano kod 30 na slici).

Uostalom po sebi izlazi da su opisani oblici izvođenja dati samo radi primera i da se mogu menjati a da se zato ne izade iz okvira ovog pronalaska.

Da bi se umanjili proizvodni troškovi i da bi se na opšti način povratno dobile kalorije koje se imaju na raspoloženju u kakvom postojećem uređaju koji proizvodi znatne količine etilalkohola, preporučuje se da se ovom uređaju doda uređaj po ovom pronalasku, ili samo deo ovog uređaja kojim se ne raspolže u već postojećem uređaju, da bi se na kontinualan način tretirali alkoholi rdavog ukusa dobiveni iz pomenutog uređaja.

### Patentni zahtevi:

1. Postupak za neprekidno odvajanje etil alkohola i raznih nečistoća rastvorljivih ili nerastvorljivih koje ga prate u alkoholima rdavog ukusa, postupanjem nečiste tečnosti u prvom stubu (6) za destilisanje koji se zaliva toplom vodom i čije se nečistoće oslobadaju pri vrhu, a zatim u stubu (12) za koncentrisanje kao što je stub visokog stepena, naznačen time, što se izvlači tečnost na srednjim spratovima drugog stuba gde izvesne nečistoće teže da se koncentrišu i što se ova tečnost vraća na spratove prvog stuba (6) zalivenog vodom, prvenstveno u zonu ovog prvog stuba raspoređenog iznad napajanja nečistom tečnošću i gde se koncentracija etil alkohola nalazi od prilike između 0,5 i 1,5%.

2. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se komina, koja otiče na dno drugog stuba (12) i koja sadrži samo tragove etil alkohola, upotrebljava kao tečnost za zalivanje prvog stuba (6).

3. Postupak po zahtevu 1 i 2, naznačen time, što se prvom stubu (6) koji radi zalivanjem vodom, vraća jedan deo nečistoća pri vrhu koje se izdvajaju iz drugog stuba (12), pri čemu su uslovi rada prvog stuba (zagrevanje, davanje nečiste tečnosti i komine) osim toga regulisani tako, da se na donjim spratovima ovog stuba, gde se izdvaja tečnost koja se upućuje drugom stubu, dobija potpuna koncentracija alkohola koja se nalazi približno između 7 i 15%, a prvenstveno blizu 10%.

4. Postupak po jednom ili više prethodnih zahteva u kojima se upotrebljava pomoćni stub (7) za frakcionisanje nečistoća, naznačen time, što ovaj pomoćni stub (7) koji je spojen pri vrhu prve kolone (6), ima grupu spratova raspoređenih iznad napajanja i odakle se izdvajaju lake nečistoće, kao i drugu grupu spratova ras-



poređenih ispod napajanja za frakcionisanje težih nečistoća koje se isto tako odvajaju na primer pretakanjem, pri čem se donji sloj suda (9c) za pretakanje prvenstveno vraća u prvi stub (6) u isto vreme kada se nečistoće pri vrhu vraćaju u drugi stub (12).

5. Postupak po jednom ili više prethodnih zahtevu, naznačen time, što se jedan deo para koje izlaze pri vrhu drugog stuba (12) upućuju u pomoćni stub (26) koji se zaliva rastvorom kiseline na primer sumpornom kiselinom, da bi se u kontinualnom toku neutralisali amini koji se mogu nalaziti u parama drugog stuba.

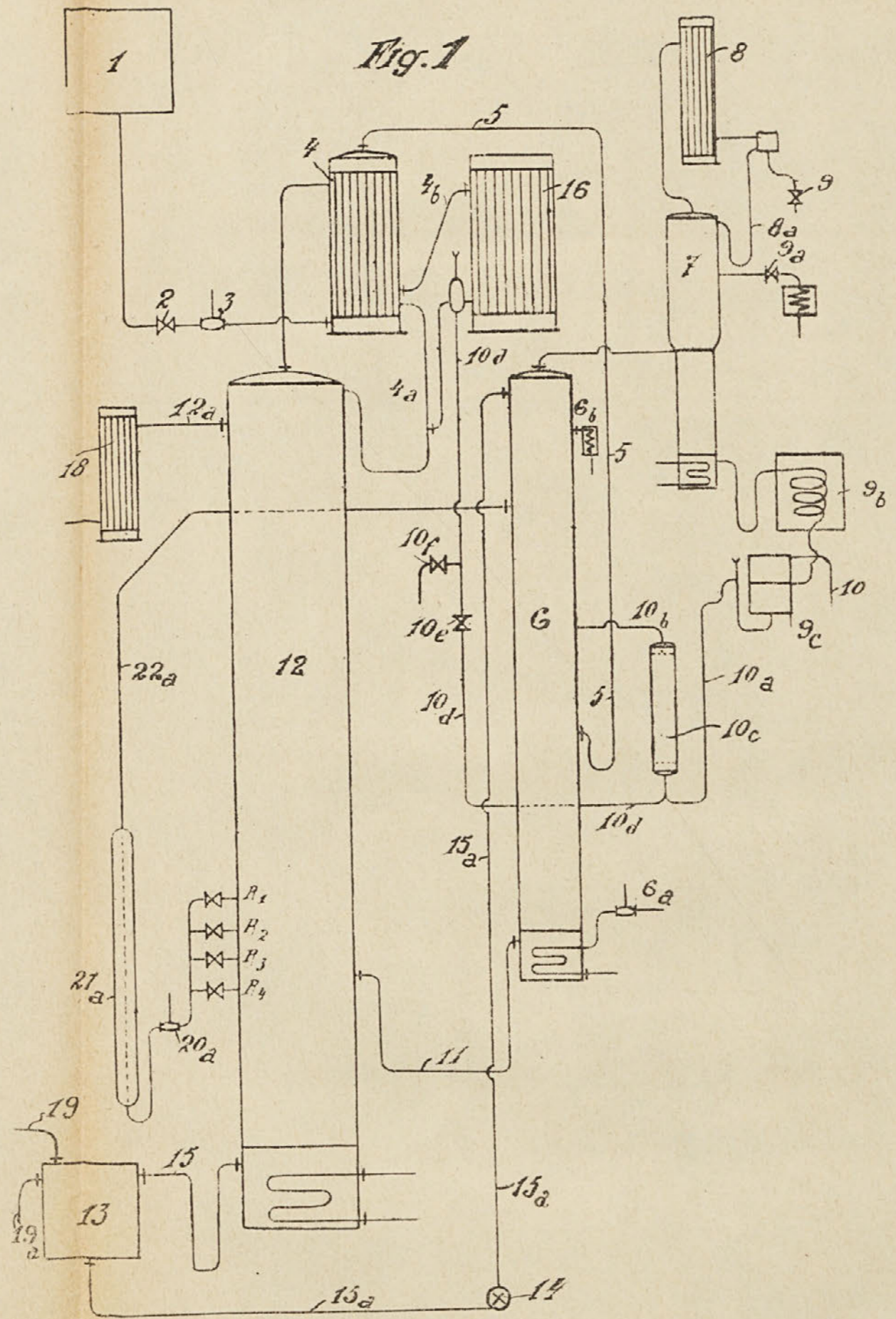
6. Uredaj za izvođenje postupka, koji se sastoji iz kombinacije stuba za destilisanje zalivanog pri vrhu toplom vodom i

stuba za koncentrisanje koji prima rastvorenu alkoholnu tečnost koja se izdvaja na dnu prvog stuba, naznačen time, što ima jednu ili najbolje više slavina ( $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ) raspoređenih na srednjim spratovima drugog stuba gde nečistoće teže da se koncentrišu i preko cevi (22a) uspostavljaju vezu ovih slavina sa prvim stubom (6) za vraćanje ovih nečistoća u pomenuti prvi stub.

7. Uredaj po zahtevu 6, naznačen time, što je kondenzator (16) drugog stuba (12) vezan sa prvim stubom (6) pomoću cevi (10d), i što je sud (9c) za pretakanje dodat na cev za izvlačenje sabranih nečistoća na dnu pomoćnog stuba (7) koji je vezan svojim srednjim delom za vrh prvog stuba (6).













*Fig. 2*

