

Винахід відноситься до методів отримання аліфатичних спиртів C_2-C_5 і може бути використаний для отримання етилового, н-пропилового, ізобутилового та ізоамилового спиртів із сивушної олії.

Сивушна олія – побічна фракція виробництва етилового спирту. Основним її компонентом є ізоамиловий спирт, доля якого становить 50-55% мас. Серед інших вагомих компонентів є етиловий, н-пропиловий, ізобутиловий спирти та вода.

Щороку в Україні виробляють близько 2 тис. тонн сивушної олії. Однак переробка сивушної олії та виділення індивідуальних спиртів не налагоджені. Основна складність зумовлена присутністю в сивушній олії до 8% мас. води, котра утворює із спиртами практично нероздільні гомогенні та гетерогенні азеотропні суміші з близькими температурами кипіння. В той же час, ізоамиловий, ізобутиловий та н-пропиловий спирти – цінна сировина для хімічної, фармацевтичної, парфюмерної та харчової промисловості.

Відомі промислові методи переробки сивушної олії зводяться головним чином, до вдосконалення технології виділення ізоамилового спирту в режимах безперервної [1] та періодичної [2] ректифікації. Водоспиртова суміш решти компонентів – це відходи з обмеженою сферою застосування.

Найближчим за сукупністю ознак до даного винаходу є спосіб переробки сивушної олії та виділення з неї ізоамилового спирту шляхом попередньої обробки сивушної олії лугами, відділення від неї висококиплячих речовин на плівковому випарнику, відгонки речовин з більш низькою в порівнянні з ізоамиловим спиртом температурою кипіння, включаючи воду, на першій ректифікаційній колоні та відгонки ізоамилового спирту на другій ректифікаційній колоні [3]. Водоспиртова суміш решти компонентів не розділюється.

Недолік методу полягає в тому, що він дозволяє отримувати тільки чистий ізоамиловий спирт. При цьому не можуть використовуватися за призначенням цінні компоненти сивушної олії – етиловий, н-пропиловий та ізобутиловий спирти.

Задача даного винаходу – створення технології повної утилізації сивушної олії, тобто виділення з неї всіх цінних компонентів (етилового, н-пропилового, ізобутилового та ізоамилового спиртів).

Суть винаходу полягає в тому, що водовмісну фракцію сивушної олії зневоднюють методом азеотропної ректифікації в безперервному режимі, після чого із зневодненої фракції звичайною ректифікацією виділяють етиловий, н-пропиловий, ізобутиловий та ізоамиловий спирти. Як водовіднімаючий агент при азеотропній ректифікації використовують бензол або циклогексан. Останні в системі водовіднімаючий агент – етиловий (н-пропиловий) спирт – вода утворюють низькокиплячі потрійні гетероазеотропи. З метою зниження енергетичних затрат сивушну олію – сирець в режимі роботи відгонної колоні (№ 1) розділюють на дві фракції, а саме: водовмісну фракцію спиртів C_2-C_4 та практично безводну фракцію ізоамилового спирту. Водовмісну фракцію спиртів C_2-C_4 піддають безперервній азеотропній ректифікації (колонна № 2) в присутності бензолу (циклогексану).

Зневоднену фракцію спиртів C_2-C_4 відводять із куба колоні № 2. Із фазорозділювача верхній органічний шар, збагачений бензолом (циклогексаном), повертається на верх колоні азеотропної ректифікації, а нижній водо-спиртовий шар з домішками бензолу (циклогексану) поступає на верх іншої відгонної колоні (колонна № 3), з нижньої частини якої відбирають практично чисту фузельну воду. Верхній погін колоні № 3, збагачений етиловим спиртом і бензолом (циклогексаном), кондесують і направляють у фазорозділювач (лінію живлення колоні азеотропної ректифікації).

Із зневодненої фракції спиртів C_2-C_4 звичайною ректифікацією (колонна № 4) при атмосферному тиску виділяють товарні етиловий, н-пропиловий та ізобутиловий спирти. З метою зниження омолодження ізоамиловий спирт із відповідної фракції доцільно виділяти в режимі вакуумної (залишковий тиск 200-250 мм рт.ст.) ректифікації (колонна № 5).

Спосіб відпрацьовано й на лабораторній установці з використанням двох ректифікаційних колон, одна з яких (колонна № 1) обладнана спеціальною головкою – дефлегматором у зв'язці з фазорозділювачем і використовується в процесі зневоднення водовмісної фракції C_2-C_4 . Інша ректифікаційна колонна (колонна № 2) використовується при здійсненні процесів попереднього розділення сивушної олії – сирцю на водовмісну фракцію спиртів C_2-C_4 та безводну фракцію ізоамилового спирту, відгонки органічних компонентів із водо-спиртового шару та виділення індивідуальних спиртів із зневоднених спиртових фракцій.

Скляні ректифікаційні колонні з внутрішнім діаметром 20 мм заповнені насадкою Фенске. Висота насадкової частини 2 м, що еквівалентно 20 теоретичним тарілкам.

Приклад 1. 140 г/год. сивушної олії, що містить, % мас.: C_2H_5OH – 14,0, $n-C_3H_7OH$ – 8,0, $izo-C_4H_9OH$ – 17,0, $izo-C_5H_{11}OH$ – 52,9 і H_2O – 8 подають на верх ректифікаційної колоні № 2, яка працює в режимі відгонного апарату. Температура верху колоні 88-90°C, в кубі 128-130°C. При флермовому числі 3-4 з верху колоні відбирають 65,4 г/год. Водовмісної фракції спиртів C_2-C_4 наступного складу, % мас.: C_2H_5OH – 30,0, $n-C_3H_7OH$ – 17,1, $izo-C_4H_9OH$ – 34,8, $izo-C_5H_{11}OH$ – 1,2 і H_2O – 16,8. В кубі колоні збирають 74,6 г/год. Фракції ізоамилового спирту наступного складу, % мас.: $izo-C_5H_{11}OH$ – 98,3, $izo-C_4H_9OH$ – 1,3, H_2O – 0,3.

В середню частину колоні № 1 (на рівні 15-тої теоретичної тарілки) подають для зневоднення в присутності бензолу 40 г/год. водо-вмісної фракції спиртів C_2-C_4 . В колоні підтримують наступний температурний режим: верх колоні 63,5-64,5°C, в кубі 98-100°C, в фазорозділювачі 30-35°C. При даних умовах з колоні відбирають 27,1 г/год. зневодненої фракції наступного складу, % мас.: C_2H_5OH – 21,0, $n-C_3H_7OH$ – 25,2, $izo-C_4H_9OH$ – 51,4, $izo-C_5H_{11}OH$ – 1,8 і H_2O – 0,4, а з нижньої частини фазорозділювача відбирають 14,1 г/год. водо-спиртового шару наступного складу % мас.: H_2O – 46,8, C_2H_5OH – 44,6, C_6H_6 – 8,5.

140 г/год. водо-спиртового шару подають на верх ректифікаційної колоні № 2. Температура верху 74-76°C, в кубі 100°C. При флегмовому числі 3-4 з верху колоні відбирають 78,5 г/год. спирто-бензольної фракції наступного складу, % мас.: C_2H_5OH – 79,6, C_6H_6 – 15,1, H_2O – 5,9, в кубі збирають 60,9 г/год. фузельної води, вміст органічних сполук: (головним чином C_2H_5OH) в якій не перевищує 0,5%. В наступних технологічних операціях спирто-бензольну фракцію змішують з сивушною олією – сирцем.

Приклад 2. В середню частину колонки азеотропної ректифікації № 1 (на рівні 15 теоретичної тарілки) подають для зневоднення в присутності циклогексану 40 г/год. водовмісної фракції спиртів C_2-C_4 складу,

вказаного в прикладі № 1. В колонці підтримують наступний температурний режим: верх колонии 61,5-62,5°C, в кубі 90-100°C, в фазорозділювачі 30-45°C. При вказаних умовах з колонки відбирають 23,6г/год. зневодненої фракції наступного складу, % мас.: C_2H_5OH – 11,0, $n-C_3H_7OH$ – 27,3, $izo-C_4H_9OH$ – 59,0, $izo-C_5H_{11}OH$ – 2,0 і H_2O – 0,5, а з нижньої частини Фазорозд з лювача відбирають 18,7г/год. водо-спиртового шару наступного складу, % мас.: H_2O – 35,3, C_2H_5OH – 50,2, $n-C_3H_7OH$ – 2,1, $цикло-C_6H_{12}$ – 12,3. 140г/год. водо-спиртового шару подають на верх ректифікаційної колонии № 2. Температура верха 72-74°C, в кубі 100°C. При флегмовому числі 3-4 з верха колонии відбирають 99,4г/год. спирто-циклогексанової фракції наступного складу, % мас.: C_2H_5OH – 70,6, $n-C_3H_7OH$ – 2,9, $цикло-C_6H_{12}$ – 17,3, H_2O – 9,1. В кубі збирають 40,6г/год. фузельної води, практично вільної від органічних домішок. В наступних технологічних операціях спирто-циклогексанову фракцію, як і в прикладі № 1 змішують з сивушною олією сирцем.

Зневоднені фракції спиртів C_2-C_4 , складі яких приведені в прикладах № 1 та № 2, ректифікують в колоні № 2, що працює в режимі концентраційного апарату. Періодичну операцію ведуть при атмосферному тиску з одержанням технічно чистих етилового, n -пропилового та ізобутилового спиртів. Ізоамиловий спирт виділяють в цій же колоні періодичної дії із фракції ізоамилового спирту, склад якої приведений в прикладі № 1. Технічно чистий продукт відбирають в наступному режимі: залишковий тиск верха колонки 250мм рт.ст., температура верха колонии 102-104°C.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Спосіб виділення первинного ізоамилового спирту із сивушної олії. Пат. Польщі № 112374, опубл. 19.01.77. МКВ С07С 29/28, С 12 F 3/10.
2. Спосіб отримання ізоамилового спирту із сивушної олії. Пат. НДР № 255526, опубл. 06.04.88. МКВ С07С 31/125, С07 29/80.
3. Спосіб отримання ізоамилового спирту із сивушної олії. Пат. НДР № 255526, опубл. 06.04.88. МКВ С07С 31/125 С07С 29/80.