

14 marca 1927 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

CO7C, 31/04

Nr 5178.

Kl. 12 o 5.

Kazimierz Smoleński
(Warszawa, Polska).

Sposób otrzymywania alkoholu metylowego przy suszeniu wysłodków buraczanych.

Patent dodatkowy do patentu Nr 1787.

Zgłoszono 18 lipca 1925 r.

Udzielono 14 czerwca 1926 r.

Najdłuższy czas trwania patentu do 18 marca 1940 r.

W patencie Nr 1787 opisany został sposób otrzymywania alkoholu metylowego z wysłodków buraczanych, wyróżniający się tem, że wysłodki poddaje się działaniu rozcieńczonego ługu np. NaOH lub $\text{Ca}(\text{OH})_2$, poczem oddestylowuje się alkohol metylowy.

Sposób ten posiada tę ujemną stronę, że otrzymuje się alkohol bardzo rozcieńczony, np. około 0,5%-owy, a wykonanie procesu jest trudne i dosyć kosztowne.

Znacznie lepsze rezultaty można osiągnąć, jeżeli połączyć otrzymywanie CH_3OH z suszeniem wysłodków, w ten bowiem sposób alkohol metylowy staje się tanim produktem odpadkowym, który może z korzy-

ścią otrzymywać każda większa cukrownia, stosująca suszenie wysłodków.

Sposób polega na tem, że wysłodki przed suszeniem zwilża się odpowiednią, nieznacz-
ną ilością rozcieńczonego ługu. Przy susze-
niu cała ilość alkoholu metylowego prze-
chodzi wraz z parą wodną do suszącego ga-
zu, np. do gazów spalinowych w suszarniach
ogniowych lub do gorącego powietrza
w suszarniach parowych. Gazy te skie-
rowane zostają do chłodnicy-skraplacza, w
której główna część CH_3OH skroplona zo-
staje wraz z parą wodną w postaci rozcień-
czonego wodnego alkoholu metylowego,
część zaś CH_3OH pozostaje wraz z parą
wodną w gazie odchodzącym ze skraplacza

i z tego gazu uzyskana być może według jednego ze znanych sposobów, stosowanych do uzyskiwania lotnych cieczy zawartych w postaci pary w obojętnym gazie, np. przez wymywanie wodą lub olejem chłonnym (olejem krezolowym) w skrubkach. Gdyby działaniu ługu poddać wysłodki prasowane o zawartości suchej substancji około 15% a wody około 85%, a suszenie wykonać w suszarni ogniowej np. Büttner'a Meyer'a, to 1 m³ gazów suszących odchodzących z suszarni o temperaturze około 100° C, zawierałby około 500 g wody i 2 g CH₃ OH. W chłodnicy-skraplaczu można by wtedy skroplić z każdego m³ gazu około 1,6—1,7 g CH₃ OH obok 480 g wody, otrzymanoby więc roztwór CH₃ OH bardzo rozcieńczony, bo o stężeniu zaledwie 0,30—0,35%, rektyfikacja takiego roztworu byłaby bardzo kosztowna. Dla uzyskania 1 g CH₃ OH należałoby w skraplaczu ochłodzić 500 l gazu i skroplić 250 g wody. W gazie odchodzącym ze skraplacza, zawartość CH₃ OH wynosiłaby zaledwie około 0,3—0,4 g w m³ i uzyskanie tego alkoholu np. przez wymywanie w skrubkach nie opłacałoby się.

Ponieważ cały prawie alkohol metylowy wydzielony zostaje w suszarni przy oddaniu przez wysłodki około połowy zawartej w nich wody, można by było uzyskać większe stężenie alkoholu metylowego przez rozdzielenie suszarni na dwie części, które wysłodki przechodzą jedną po drugiej i kierowanie do chłodnicy-skraplacza gazów tylko z pierwszej części suszarni. W ten sposób można by było uzyskać 0,5—0,7% roztwór alkoholu metylowego. Jednakże i w tym przypadku koszty otrzymania CH₃ OH są zbyt znaczne.

Stężenie otrzymywanego w skraplaczu alkoholu metylowego może być znacznie zwiększone, a koszty otrzymywania 98%-go CH₃ OH znacznie obniżone w sposób następujący. Zmrydlającemu działaniu ługu poddaje się nie wysłodki mokre prasowane, za-

wierające jeszcze bardzo znaczną ilość wody (ok. 85%), lecz wysłodki częściowo już wysuszone, np. do zawartości wody ok. 20—30%, w zwykłej suszarni tego lub innego typu (ogniowej, parowej), poczem wysłodki zadane ługiem przechodzą do drugiej suszarni, która lepiej jeżeli jest powietrzno-parowa (np. typu suszarni Sperbera o działaniu przeciwpądowym). Gorące gazy (powietrze), odchodzące z tej drugiej suszarni, wraz z zawartymi w niej parami wody i CH₃ OH przechodzą do chłodnicy-skraplacza. Przy odpowiednim uregulowaniu ogrzewania suszarni (parowej) i ilości doprowadzonego do niej powietrza 1 m³ powietrza, wychodzącego z suszarni zawiera tu około 700—800 g wody i 25—30 g CH₃ OH. Około 75—80% całej ilości CH₃ OH, zawartej w gazie, czyli 20—24 g z 1 m³, skroplone zostają wraz z 700—800 g wody, otrzymuje się więc teraz ze skraplacza 3,0—3,5%-owy roztwór alkoholu metylowego. Rektyfikacja takiego roztworu jest już operacją względnie mało kosztowną. Dla uzyskania 1 g CH₃ OH trzeba teraz w skraplaczu ochłodzić tylko 40 l gazu i skroplić 30 g wody. Reszta CH₃ OH, czyli 20—25% całej ilości, pozostaje w powietrzu wychodzącym ze skraplacza, które zawiera około 5—6 g CH₃ OH w m³ obok 20—25 g wody. Przy takim stężeniu alkoholu metylowego w powietrzu opłaca się już uzyskiwać go według jednego ze znanych sposobów, jako to: 1) przez wymywanie wodą w skrubkach, przyczem otrzymać można około 2%-wy roztwór CH₃ OH; 2) przez wymywanie za pomocą oleju chłonnego, np. za pomocą oleju krezolowego, i następnie wydestylowanie z tego oleju, przyczem otrzymać można około 20%—25%-wy alkohol metylowy; 3) przez pochłanianie węglem aktywowanym; 4) przez sprężanie gazu do wysokiego ciśnienia, np. 10—15 atm i jednocześnie chłodzenie.

Przy użyciu skrubków wodnych otrzymany roztwór alkoholu metylowego (1—

2%-owy) może być albo poddany rektyfikacji oddzielnie lub też razem z górną warstwą roztworu ze skraplacza (3—3,5%-wym), albo użyty do rozcieńczania roztworu NaOH lub mleka wapiennego, które ma być użyte do zmydlania wysłodków.

Stężenie alkoholu metylowego, otrzymywanego ze skraplacza i ze skrubarów może być jeszcze znacznie (prawie wdwójnasób) zwiększone w ten sposób, że suszarnia, w której otrzymuje się alkohol metylowy, rozdzielona zostaje na dwie części, z których każda oddzielnie zasilana jest przez powietrze, przyczem ilość powietrza i stopień ogrzewania każdej części jest odpowiednio regulowany. Np. przy suszarni typu Sperber'a górne koryta tworzą jedną część, a dolne — drugą. Doświadczenia wskazały, że cały prawie alkohol metylowy odchodzi wraz z połową wody zawartej w wysłodkach. Wobec tego do skraplacza skierowane zostaje powietrze z pierwszej części suszarni, do której wchodzi wilgotne wysłodki (np. z górnych koryt suszarni Sperbera), a powietrze z drugiej (dolnej) części suszarni idzie na dwór. Wten sposób otrzymać można ze skraplacza 5—7%-owy roztwór alkoholu metylowego, a w powietrzu odchodzącym ze skraplacza 10—12 g CH_3OH w m^3 .

Moc otrzymywanego alkoholu metylowego może być wreszcie jeszcze znacznie zwiększona w ten sposób, że przed właściwym skraplaczem ustawia się kolumnę rektyfikacyjną, np. w postaci wieży wypełnianej pierścieniami Raschig'a, do której od dołu wchodzi gorące gazy z suszarni, a która zaopatrzona jest u góry w deflegmator. Przez odpowiednie uregulowanie temperatury gazów wychodzących z suszarni oraz z deflegmatora można otrzymać z dolnej części kolumny prawie czystą gorącą wodę, a cały prawie CH_3OH wychodzi z deflegmatora wraz z oziębionym gazem. Utrzymując w deflegmatorze np. temperaturę około 40°C można otrzymać w następującym dalej skraplaczu około 50—60% całej

ilości CH_3OH jako mniej więcej 15%-owy roztwór. Pozostała część CH_3OH uzyskana być może z odchodzących ze skraplacza gazów według jednego ze wskazanych wyżej sposobów. Przy zastosowaniu wymywania olejem krezolowym otrzymuje się tę resztę CH_3OH w postaci 45—50%-go roztworu. W ten sposób cały alkohol metylowy może być uzyskany w postaci około 30%-go roztworu.

Przy zastosowaniu tego sposobu zostaje celowo wyzyskana część ciepła zawartego w gorących gazach odchodzących z suszarni do częściowej rektyfikacji alkoholu metylowego.

Możnaby też ochłodzić gazy w deflegmatorze aż do $15\text{--}20^\circ\text{C}$ i otrzymywać w ten sposób prawie cały alkohol metylowy w odchodzącym z deflegmatora gazie, z którego następnie zostałby on np. wymyty w skrubrze olejem krezolowym i uzyskany w postaci około 50%-go roztworu. Jednakże w tym przypadku woda, odchodząca zdołu kolumny zawierałaby dość znaczną część CH_3OH w postaci mocno rozcieńczonego roztworu. Ażeby uniknąć tej straty należy zaopatrzyć kolumnę rektyfikacyjną w kocioł destylacyjny ogrzewany parą (jak zawsze przy kolumnie rektyfikacyjnej), a gazy z suszarni skierować do odpowiedniego talerza kolumny.

Zawartość CH_3OH w wysłodkach wynosi jak to wyżej wskazano, około 2,0—2,3% licząc na suchą substancję wysłodków. Ilość technicznego NaOH , która praktycznie winna być użyta do zmydlenia wynosi około 3—4 kg na 100 kg suchej substancji wysłodków, czyli przy użyciu np. 10%-wego roztworu około 30—40 kg roztworu. Doświadczenie wskazało, że roztwór NaOH może być zastąpiony przez mleko wapienne, w ilości około 2,5—3,5 kg CaO na 100 kg suchej substancji wysłodków czyli 25—35 kg 10%-ego mleka wapiennego. W celu otrzymania subtelniejszej i bardziej trwałej zawiesiny mleka wa-

piennego oraz rozpuszczenia części CaO dobrze jest dodać do mleka wapiennego pewną ilość melasu rozcieńczonego np. wodą w stosunku 1:1. Przy użyciu odpowiednio zwiększonej ilości melasu można rozpuścić całą ilość CaO , zawartą w mleku wapiennym. Otrzymuje się wtedy suszone wysłodki zawierające melas jako tak zwane wysłodki melasowane.

Dodawanie roztworu NaOH lub mleka wapiennego wykonane być winno równomiernie, najlepiej w sposób ciągły np. za pomocą rozpylacza, zwilżającego wysłodki przy przejściu z głównej suszarni do dodatkowej.

Ponieważ zraszane wysłodki są gorące, więc w celu uniknięcia strat alkoholu metylowego zraszane są one w zamkniętym naczyniu np. w zamkniętym korycie, zaopatrzonym w ślimacznice, która przesuwają i miesza wysłodki.

Przykład. Cukrownia przerabiająca na dobę 1 500 000 kg buraków suszy $\frac{2}{3}$ swych wysłodków czyli ilość wysłodków odpowiadającą 1 000 000 kg buraków. Cukrownia ta wprowadza do I suszarni (zwykłej) 420 000 kg odprasowanych wysłodków, o zawartości 15% suchej substancji. Z suszarni I wychodzi wtedy około 80 000 kg wysłodków wysuszonych o zawartości około 25—30% wody. Wysłodki te zostają zwilżone mniej więcej 20 000 kg 10%-ego roztworu NaOH (lub odpowiednią ilością mleka wapiennego) i wprowadza się je do parowej suszarni, gdzie zostają pozbawione zupełnie wilgoci, dając około 70 000 kg suszonych wysłodków. Powietrze gorące z tej suszarni idzie do chłodnicy-skraplacza, w którym zostaje skroplone około 30 000 kg rozcieńczonego (około 3,5%-owego) alkoholu metylowego, zawierającego około 950 kg absolutnego CH_3OH . Przez wymycie z gazu wodą w skruberze uzyskuje się jeszcze 15 000 kg bardziej rozcieńczonego alkoholu (2%-go) zawierającego około 300 kg CH_3OH . Przez rektyfikację otrzymuje się

ostatecznie z rozcieńczonego roztworu około 1 200—1 250 kg 98—99%-ego CH_3OH , czyli około 1,8%, licząc na otrzymane suszone wysłodki. Przy 100-dniowej kampanji cukrownia ta otrzymałaby około 125 tonn 98%-ego CH_3OH . Alkohol metylowy otrzymuje się przez jedną rektyfikację bardzo wysokiej czystości, nie zawierający acetonu i innych domieszek towarzyszących np. stale alkoholowi metylowemu, otrzymanemu przez suchą destylację drzewa.

Otrzymane suche wysłodki niczem prawie nie różnią się od zwykłych, są tylko nieco ciemniejsze, posiadając zresztą normalny wygląd; zawierają też nieco więcej popiołu. Przy użyciu odpowiedniej ilości ługu posiadają odczyn obojętny, smak normalny. Koszty otrzymywania alkoholu metylowego według tego sposobu są zupełnie nieznaczne. Nie licząc kosztów rektyfikacji, które są niewielkie wobec znacznego stężenia CH_3OH i możliwości zastosowania rektyfikacji ciągłej, koszty wytwarzania składają się z kosztów mleka wapiennego (około 1,5—2,0 kg CaO na 1 kg CH_3OH), węgla zużytego na odparowanie wody, wprowadzonej z mlekiem wapiennym (około 2 kg węgla na 1 kg CH_3OH), robocizny (1 robotnik na zmianę) oraz amortyzacji dodatkowych urządzeń do suszarni.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania alkoholu metylowego przy suszeniu wysłodków, znamieny tem, że wysłodki przed suszeniem zwilżone zostają nieznaczną ilością ługu (roztworu NaOH lub mleka wapiennego).

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że wysłodki wysuszone w zwykły sposób do zawartości wilgoci około 20—30% zostają zwilżone odpowiednią ilością ługu i wysuszone w dodatkowej suszarni, a gorące gazy odchodzące z tej suszarni skierowane zostają do chłodnicy-skraplacza, gdzie skroplona zostaje główna część rozcieńczo-

nego alkoholu metylowego, pozostała zaś część zawarta w gazach odchodzących ze skraplacza, uzyskana zostaje według jednego ze znanych dla tego celu sposobów, np. przez wymywanie w skrubkach zapomocą wody lub oleju krezolowego.

3. Odmiana sposobu według zastrz. 1 i 2, znamienna tem, że w celu bezpośredniego uzyskania bardziej stężonego alkoholu me-

tylowego gorące gazy wychodzące z suszarni, przed skierowaniem do skraplacza, przechodzą przez kolumnę rektyfikacyjną, zaopatrzoną w deflegmator, w której oddzielona zostaje główna część wody.

Kazimierz Smoleński.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.