



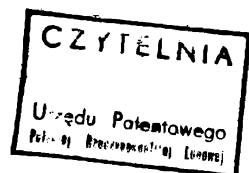
Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 30.12.76 (P. 194853)

Pierwszeństwo: 07.01.76 Finlandia

Zgłoszenie ogłoszono: 10.10.77

Opis patentowy opublikowano: 20.08.1979



Int. Cl.² C07D 307/50

Twórca wynalazku: Juhani Puurunen

Uprawniony z patentu: Oy W. Rosenlew Ab, Pori (Finlandia)

**Sposób rozdzielania i odzyskiwania furfurułu
i lotnych kwasów organicznych,
takich jak kwas octowy i kwas mrówkowy,
powstających w procesie wytwarzania furfurułu**

1

Wynalazek dotyczy sposobu rozdzielania i odzyskiwania furfurułu i lotnych kwasów organicznych, takich jak kwas octowy i kwas mrówkowy, powstających w procesie wytwarzania furfurułu, przy czym proces wytwarzania furfurułu prowadzony jest w sposób ciągły w reaktorze pracującym na zasadzie przepływu przeciwpłądowego.

W znanym procesie wytwarzania furfurułu, prowadzonym w sposób ciągły surowiec taki, jak wióry brzożowe, podaje się w sposób ciągły do górnej części reaktora. Surowiec powoli przesuwa się ku dołowi, a powstająca pozostałość jest w sposób ciągły usuwana z dolnej części reaktora. W tym samym czasie, do dolnej części reaktora wprowadza się parę wodną, zapewniającą optymalne warunki tworzenia się furfurułu w reaktorze.

W toku procesu tworzą się także inne związki organiczne, takie jak metanol, kwas mrówkowy, a przede wszystkim kwas octowy, działający jako katalizator w procesie wytwarzania furfurułu. Para wodna w przepływie przeciwpłądowym kontaktuje się z surowcem w reaktorze i zostaje odprowadzona z jego górnej części. Wraz z parą wodną usuwane są z reaktora także wytworzone związki, a mianowicie furfurol, kwas octowy i kwas mrówkowy oraz inne substancje lotne. Odprowadzone z reaktora pary poddaje się skropleniu, a furfurol zawarty w skroplinach poddaje się zateżnieniu i oczyszczaniu, otrzymując produkt końcowy.

2

W toku tego procesu kwas octowy i inne związki, wrzące w temperaturze powyżej 100°C, przechodzą do produktu otrzymywanego ze spodu kolumny w pierwszym stopniu destylacji azeotropowej, do tak zwanej wody Luttera i wraz z nią do ścieków. W celu wyodrębnienia kwasu octowego z wody Luttera możliwe byłoby prawdopodobnie zastosowanie znanych sposobów, takich jak np. ekstrakcja octanem etylu. Dotychczas jednak nigdzie nie zastosowano takiego sposobu.

Sposób według wynalazku zapewnia bezpośrednie wydzielanie kwasu octowego i kwasu mrówkowego z par odprowadzanych z reaktora i polega na tym, że wydziela się kwasy organiczne z mieszaniny par odprowadzanej z reaktora i zawierającej parę wodną, furfurol, kwasy organiczne i inne substancje organiczne, za pomocą absorpcji stężonym roztworem furfurułu, przed skropleniem tej mieszaniny par i skierowaniem jej do procesu zateżnienia i oczyszczania furfurułu. Absorpcję prowadzi się w wieży absorpcyjnej działającej na zasadzie przepływu przeciwpłądowego, przy czym roztwór furfurułu wprowadza się do górnej części wieży, a wyżej wspomnianą mieszaninę par do dolnej części wieży. Zawartość furfurułu w stężonym roztworze furfurułu, użytym do absorpcji, wynosi 80—90%, korzystnie 85%.

Sposób według wynalazku jest bliżej wyjaśniony na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia schemat procesu zasadniczej obróbki mieszaniny par, fig. 2

przedstawia schemat procesu rozdzielania poszczególnych kwasów organicznych i furfurołu, a fig. 3 przedstawia schemat procesu obróbki furfurołu i oddzielania metanolu.

Jak przedstawiono na fig. 1 w pierwszym etapie procesu 200 kwasy organiczne 200a wydzielają się z mieszaniny par, a następnie poddaje zateżaniu, rozdzielaniu i oczyszczeniu. Pozostającą mieszaninę par, nie zawierającą kwasów organicznych, poddaje się skraplaniu, po czym kieruje się do etapu zateżania i oczyszczania furfurołu 300, otrzymując furfuroł 300a jako produkt końcowy.

Z uzyskiwanego w tym etapie roztworu, zawierającego między innymi metanol, wydzielają się metanol 400a w etapie 400, przy czym metanol ten zawiera inne związki organiczne wrzące w niższej temperaturze. Etap procesu oznaczony symbolem 100 dotyczy obróbki surowca w reaktorze.

Wydzielanie kwasów organicznych z mieszaniny par odprowadzanej z reaktora oraz ich zateżanie i oczyszczanie odbywa się według schematu przedstawionego na fig. 2. Według tego schematu pary odprowadza się z reaktora 111, do którego dolnej części wprowadza się parę wodną 111b, a do górnej surowiec 111a i z którego dolnej części odprowadza się pozostałość 111c, zaś odprowadzane pary kieruje się do płuczki gazu 210, w której odbywa się usuwanie stałych zanieczyszczeń 212a z par 212, a następnie parę poddaje się zateżaniu wraz z roztworem furfurołu i przesyła do górnej części płuczki. Skropliny odparowuje się w podgrzewaczu 211. Pary z płuczki kieruje się do dolnej części wieży absorpcyjnej 220, w której unoszą się one ku górze i odprowadzane są z części górnej wieży.

Absorbent, to jest roztwór furfurołu, otrzymany w procesie wytwarzania furfurołu, kieruje się do górnej części wieży absorpcyjnej 220. Roztwór furfurołu spływa w dół wieży, absorbując z par unoszących się ku górze kwas octowy i kwas mrówkowy, wskutek czego para odprowadzana z górnej części wieży nie zawiera kwasów organicznych. Parę tę, po skropleniu w skraplaczach 222 i 224 i oziębieniu w wymienniku ciepła 225, kieruje się poprzez zbiornik pośredni 301 do etapu obróbki furfurołu, to jest przewodem 301 A do kolumny destylacyjnej 304 przedstawionej na rysunku na fig. 3.

Zawartość furfurołu w otrzymanym roztworze wynosi około 8%. Po skropleniu w skraplaczu 222 parę wtórną usuwa się przewodem parowym 222a. Przed skraplaczem 224 umieszczony jest zbiornik wyrównawczy 223. Wodę zasilającą skraplacz 222 doprowadza się przewodem wody zasilającej 222b.

Ciecz zawierającą kwasy organiczne usuwa się z dolnej części kolumny absorpcyjnej 220, przy czym część jej kieruje się do kolumny do destylacji odwadniającej 230, a drugą część zwraca się do płuczki gazu 210. W trakcie odwadniania cała ilość wody, oraz część furfurołu, jak również kwasy organiczne, ulegają odparowaniu i po skropleniu w skraplaczu 232 zwraca się do dolnej części wieży absorpcyjnej 220. Ciecz otrzymaną z dolnej części kolumny 230, w której zachodzi odwadnianie, wyposażonej w kocioł den-

231, zawierającą mieszaninę furfurołu i kwasów organicznych, kieruje się do kolumny do destylacji próżniowej 240, wyposażonej w kocioł den-ny 241 i górny skraplacz 242, w którym oddziela się furfuroł od kwasów organicznych, a następnie furfuroł odprowadza się do górnej części wieży absorpcyjnej 220 poprzez zbiornik pośredni 301.

Frakcję kwasów organicznych, otrzymywaną w trakcie destylacji próżniowej, zawierającą głównie (około 90%) kwas octowy, który można oczyścić za pomocą destylacji w kolumnie 250, otrzymując około 99,9% kwas octowy, odprowadzany przewodem 253a. Kolumna 250 wyposażona jest w zbiornik pośredni mieszaniny kwasów 243, oraz w kocioł den-ny 251 i górny skraplacz tej kolumny 252, z którego przewodem 252a, odprowadza się odpędzony kwas mrówkowy. Kwas octowy, otrzymany w kolumnie 250 chłodzi się w chłodnicy kwasu octowego 253.

Zateżanie i oczyszczanie furfurołu, jak również wydzielanie metanolu, prowadzi się według schematu przedstawionego na fig. 3. Ze zbiornika pośredniego 301, do którego wprowadza się skropliny uzyskane w procesie oddzielania kwasów w kolumnie 240, odprowadza się około 8% roztwór furfurołu do kolumny destylacyjnej 304 w celu zateżania. Kolumna wyposażona jest w kocioł den-ny 305 i w górny skraplacz 307. Wodny roztwór furfurołu, zateżony do punktu azeotropowego, usuwa się z kolumny, oziębia w chłodnicy 309 i kieruje do separatora 310, w którym rozdziela się on na dwie warstwy, zawierające, zależnie od temperatury, około 8% i 95% furfurołu. 8% roztwór furfurołu zwraca się i poddaje destylacji azeotropowej w kolumnie 304 a stężony roztwór furfurołu zubożają się w części urządzenia oznaczonej 312, do którego doprowadza się sodę przewodem 312a, a następnie kieruje do urządzenia do destylacji próżniowej 314 B, C przez ogrzewacz czołowy 314 A.

W pierwszym etapie destylacji próżniowej 314 B usuwa się z roztworu wodę i inne związki wrzące w temperaturze niższej od temperatury wrzenia furfurołu. W drugim etapie destylacji próżniowej 314 C zachodzi odparowanie furfurołu, natomiast substancje wrzące w temperaturze wyższej od temperatury wrzenia furfurołu pozostają jako produkt otrzymywany z dolnej części kolumny i usuwane są przewodem 314a. Po skropleniu w skraplaczu 318, otrzymuje się czysty furfuroł, który odprowadza się przewodem 318a. Ze zbiornika 315 roztwór furfurołu kieruje się przewodem 315a do zbiornika pośredniego 301.

Z orosienia w górnej części kolumny do destylacji azeotropowej 304 oddziela się niewielką część i kieruje do kolumny destylacyjnej 402 B, wyposażonej w kocioł den-ny 402 B i w górny skraplacz 402 C. Metanol odprowadza się przewodem 402a.

Zateżony roztwór furfurołu, stosowany do absorpcji w wieży absorpcyjnej 220, otrzymuje się w separatorze 310, w którym zachodzi zateżanie furfurołu. Z separatora tego około 95% roztwór furfurołu przeprowadza się przewodem 310a do górnej części kolumny absorpcyjnej. Przed poda-

niem na kolumnę absorpcyjną roztwór ten miesza się z rozcieńczonym, około 8% roztworem furfurołu doprowadzonym ze zbiornika pośredniego 301, w celu uzyskania żądanej zawartości furfurołu, wynoszącej około 80—90%. Korzystnie stosuje się roztwór o stężeniu 85%, co stanowi teoretycznie wyliczoną zawartość optymalną.

Jak opisano wyżej, parę doprowadzoną z górnej części wieży absorpcyjnej 220, po skropleniu i oziębieniu, przeprowadza się do zbiornika pośredniego 301, podobnie jak skropliny otrzymane w wyniku destylacji próżniowej w kolumnie 240. Zawartość furfurołu w tych skroplinach wynosi blisko 100%. W zbiorniku pośrednim 301 ciecz rozdziela się na dwie fazy, zawierające, zależnie od temperatury, około 8% furfurołu albo około 95% furfurołu, tak samo jak w separatorze 310. 8% roztwór furfurołu kieruje się ze zbiornika pośredniego 301 do kolumny destylacyjnej do destylacji azeotropowej 304 w celu zateżenia, a ponadto, w postaci mieszaniny z około 95% roztworem furfurołu, podawanym z separatora 310 przewodem 310a, na górną część wieży absorpcyjnej 220.

W przypadku, kiedy jest to konieczne, 95% roztwór furfurołu można wprowadzać na górną część wieży absorpcyjnej 220 z dolnej części zbiornika pośredniego, co uwidoczniło się za pomocą strzałki na fig. 2.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób rozdzielania i odzyskiwania furfurołu i lotnych kwasów organicznych takich, jak kwas octowy i kwas mrówkowy, powstających w procesie wytwarzania furfurołu, w którym reakcja wytwarzania furfurołu prowadzona jest w sposób ciągły w reaktorze pracującym na zasadzie przepływu przeciwno-prądowego, **znamienny tym**, że z mieszaniny par odprowadzanej z reaktora i zawierającej parę wodną, furfurol, kwasy organiczne oraz inne substancje organiczne, wydziela się za pomocą absorpcji stężonym roztworem furfurołu kwasy organiczne, przed skropleniem tej mieszaniny par i skierowaniem jej do zateżenia do żądanej zawartości furfurołu oraz oczyszczania.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że absorpcję prowadzi się w wieży absorpcyjnej pracującej na zasadzie przepływu przeciwno-prądowego, przy czym roztwór furfurołu wprowadza się do górnej części wieży, a mieszaninę par wprowadza się do dolnej części wieży.

3. Sposób według zastrz. 1, albo 2, **znamienny tym**, że stosuje się stężony roztwór furfurołu, zawierający około 80—90%, korzystnie około 85% furfurołu.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że stosuje się stężony roztwór furfurołu, otrzymany z około 95% roztworu furfurołu, wytwarzanego w toku procesu zateżenia furfurołu w separatorze, przez zmieszanie tego roztworu z rozcieńczonym roztworem furfurołu, doprowadzonym ze zbiornika pośredniego i pozbawionym kwasów organicznych.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mieszaninę par odprowadzaną z reaktora poddaje

się oczyszczaniu, usuwając z niej zanieczyszczenia stałe, a następnie przed procesem absorpcji, zateża się ją za pomocą stężonego roztworu furfurołu.

6. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że odzyskuje się energię zawartą w parze odprowadzanej z górnej części wieży absorpcyjnej, z której zostały usunięte kwasy organiczne.

7. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że stężony roztwór furfurołu, którym dokonano absorpcji kwasów organicznych, odprowadzany z dolnej części wieży absorpcyjnej, poddaje się odwodnieniu w kolumnie do destylacji odwadniającej, a następnie rozdziela się na furfurol i poszczególne kwasy organiczne wydzielone z otrzymanego roztworu, za pomocą destylacji próżniowej (240), po czym kwas octowy i/lub kwas mrówkowy poddaje się oczyszczaniu.

8. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że furfurol, wydzielony w procesie destylacji próżniowej, kieruje się do zbiornika pośredniego, a następnie furfurol, jako około 8% roztwór, odprowadza się z tego zbiornika do górnej części wieży absorpcyjnej, podając go w postaci mieszaniny z około 95% roztworem furfurołu, otrzymanym w procesie zateżenia furfurołu w separatorze.

9. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że z roztworu furfurołu, odprowadzanego z dolnej części wieży absorpcyjnej, odparowuje się w kolumnie do destylacji odwadniającej całą zawartość wody i część furfurołu oraz kwasy organiczne, a następnie zawraca, po skropleniu do dolnej części wieży absorpcyjnej.

10. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że ciecz, otrzymywaną z dennej części kolumny, w której zachodzi odwadnianie, zawierającą mieszaninę furfurołu i kwasów organicznych, kieruje się do destylacji próżniowej, w wyniku której oddziela się furfurol, a następnie furfurol odprowadza się do górnej części wieży absorpcyjnej, a kwas octowy i/lub kwas mrówkowy wydziela się i oczyszcza.

11. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że parę odprowadzaną z górnej części wieży absorpcyjnej po skropleniu i oziębieniu kieruje się do kolumny do destylacji azeotropowej w celu zateżenia furfurołu.

12. Sposób według zastrz. 11, **znamienny tym**, że ze skroplin w górnej części kolumny do destylacji azeotropowej oddziela się niewielką część i kieruje do destylacji w celu wydzielenia metanolu.

13. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do zbiornika pośredniego wprowadza się, po zateżeniu i oziębieniu parę, odprowadzaną z górnej części wieży absorpcyjnej oraz stężony roztwór furfurołu, otrzymany przy rozdzielaniu kwasów w kolumnie do destylacji próżniowej, a następnie ze zbiornika pośredniego kieruje się około 8% roztwór furfurołu do kolumny destylacyjnej do destylacji azeotropowej w celu zateżenia, jak również w mieszaninie z około 95% roztworem furfurołu, doprowadzanym z separatora, do górnej części kolumny absorpcyjnej.

