

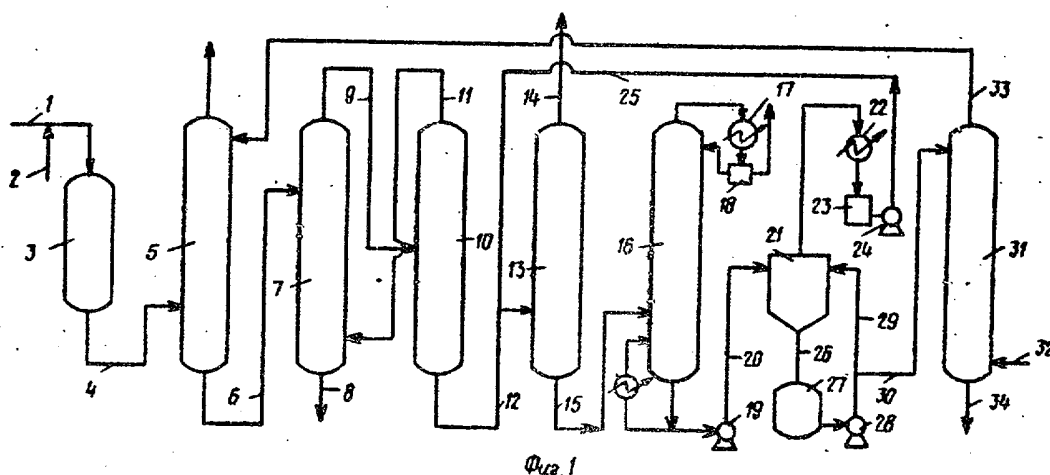


ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

- (21) 2713493/23-04
(22) 18.01.79
(31) 3753/78
(32) 19.01.78
(33) (JP)
(46) 23.07.85. Бюл. № 27
(72) Масао Баба, Митито Окане
и Такахиса Сато (JP)
(71) Ниппон Шокубаи Кагаку Когиро Ко.,
Лтд (JP)
(53) 547.391.1.07(088.8)
(56) 1. Лебедев Н.Н. Химия и техноло-
гия основного органического и нефте-
химического синтеза. -М.: Химия,
1981, с. 420-521.
2. Патент Японии № 45-19281,
кл. C 07 C 57/04, опублик. 1964.
3. Патент США № 3086046,
кл. C 07 C 57/07, опублик. 1962.
4. Патент Японии № 51-91208,
кл. C 07 C 57/04, опублик. 1969.

- (54)(57) 1. СПОСОБ ВЫДЕЛЕНИЯ АКРИЛО-
ВОЙ КИСЛОТЫ, полученной катали-
тическим окислением пропилена газом,
содержащим кислород, в паровой фазе
из кубовой жидкости ректификацион-
ной колонны путем деструктивного испаре-
ния при повышенной температуре,
отличающийся тем, что,
с целью упрощения технологии про-
цесса, испарение кубовой жидкости
проводят при давлении 20-100 мм рт.ст.
при 120-220°C с получением остатка,
содержащего 1,2-11,6 мас.% акриловой
кислоты и 10,5-47,5 мас.% димера
акриловой кислоты, при общем их ко-
личестве в реакционной смеси 11,7-
50% с последующей экстракцией остат-
ка водой при массовом соотношении
остатка и воды 1:(1-10) при 5-90°C.
2. Способ по п. 1, отлича-
ющийся тем, что экстракцию
остатка проводят при 20-60°C при
массовом соотношении остатка и воды
1:(3-6).



Изобретение относится к усовершенствованному способу выделения акриловой кислоты, в частности к выделению акриловой кислоты из димера или тримера акриловой кислоты, получаемого в процессе производства акриловой кислоты, одновременно с гидрохиноном и связано со способом выделения акриловой кислоты вместе с гидрохиноном, по которому олигомеры акриловой кислоты, которые являются побочными продуктами в производстве акриловой кислоты по реакции каталитического окисления в паровой фазе пропилена или акролеина и концентрируются в кубовой жидкости колонны на последней ступени ректификации акриловой кислоты, термически разлагают для эффективной регенерации их до акриловой кислоты, вместе с гидрохиноном, который используется в качестве полимеризации на стадии ректификации и концентрируется в кубовой жидкости ректификационной колонны для выделения акриловой кислоты.

Акриловую кислоту получают каталитическим окислением в паровой фазе пропилена или акролеина газом, содержащим молекулярный кислород. Этот способ состоит из стадии окисления, стадии отбора продукта реакции окисления абсорбцией водой с получением водного раствора продукта, стадии удаления воды из водного раствора экстракцией акриловой кислоты экстрагирующим растворителем, таким как этилацетат, этилакрилат, и стадии отделения растворителя, стадии отделения побочной уксусной кислоты и стадии очистки акриловой кислоты [1].

Известно, что акриловая кислота легко полимеризуется. Поэтому на указанных стадиях проявляется тенденция образования ее полимера в аппаратах, особенно в соответствующих ректификационных колоннах, что часто мешает работе аппаратуры и таким образом приводит к понижению выхода акриловой кислоты, которая является продуктом процесса. Чтобы избежать это, применяют метод ингибирования полимеризации акриловой кислоты, метод добавления ингибиторов на определенных стадиях, особенно в абсорбционные и ректификационные колонны. В качестве типичного ингибитора полимеризации используют гидрохинон, обычно в сочетании с другим

эффективным ингибитором полимеризации, таким как молекулярный кислород, фенолы (фенол, крезол и трет-бутилкатехол), амины (дифениламин, фенотиазин и метиленовый голубой) хиноны (гидрохинонмонометиловый эфир) или неорганические и органические соли (диметилдитиокарбамат, диэтилдитиокарбамат, диэтилдитиокарбамат, дибутилдитиокарбамат и салицилат меди).

Акриловая кислота претерпевает не только полимеризацию, но и олигомеризацию (димеризация и тримеризация).

На образование димера акриловой кислоты димеризацией акриловой кислоты значительно влияет температура и время контакта и то, что димеризацию почти всегда невозможно полностью подавить добавлением указанных ингибиторов полимеризации. То есть образование димера акриловой кислоты зависит от температуры и времени контакта. Уменьшение температуры нагревания или времени контакта на стадии ректификации акриловой кислоты приводит к образованию 1-5 вес.% димера акриловой кислоты. Образующийся таким образом димер акриловой кислоты и добавленные ингибиторы полимеризации концентрируются на соответствующих стадиях и собираются в кубе ректификационной колонны в последней стадии до уровней, в 10-50 раз больше первоначальных концентраций соответственно.

Выброс кубовой жидкости, содержащей димер акриловой кислоты и ингибиторы полимеризации при таких высоких концентрациях, очень не выгоден с экономической точки зрения.

Известны несколько способов использования кубовой жидкости с целью разложения димера акриловой кислоты на акриловую кислоту для дополнительного выделения. Известен способ разложения полимерных материалов для выделения акриловой кислоты путем термической обработки кубовой жидкости в присутствии катализатора, такого как вторичный амин, третичный амин или третичный фосфин [2].

Известен также способ выделения акриловой кислоты выпариванием кубового остатка ректификационной колонны в испарителе с пропусканием получающегося пара, содержащего димер акриловой кислоты, через нагре-

тую стальную трубу, в которой димер подвергается реакции разложения [3].

Однако эти способы не удовлетворительны из-за того, что максимальная степень выделения акриловой кислоты составляет 60-80 вес.%, даже если процессы проводят в лабораторном масштабе, и будет практически еще более низкой, так как в большом количестве образуется высоковязкий остаток.

Наиболее близким по технической сущности к предлагаемому является способ выделения акриловой кислоты из кубовой жидкости ректификационной колонны, по которому кубовую жидкость ректификационной колонны выпаривают в испарителе до уровня 60-80% при температуре выше 300°C и избыточном давлении, и ингибитор полимеризации, содержащийся в получающемся дистилляте, возвращают на стадию ректификации [4].

Однако этот способ недостаточно эффективен по регенерации ингибитора полимеризации. Это происходит из-за того, что остаток, выбрасываемый из испарителя, еще содержит не только гидрохинон, но также и значительные количества других ингибиторов полимеризации и димер или тример акриловой кислоты, и эти компоненты в конце концов выбрасываются. Все это существенно усложняет технологию процесса.

Целью изобретения является упрощение технологии процесса.

Цель достигается тем, что согласно способу выделения акриловой кислоты, полученной каталитическим окислением пропилена газом, содержащим кислород, в паровой фазе из кубовой жидкости ректификационной колонны путем деструктивного испарения при повышенной температуре, испарение кубовой жидкости проводят при давлении 20-100 мм.рт.ст., температуре 120-220°C с получением остатка, содержащего 1,2-11,6 мас.% акриловой кислоты и 10,5-47,5 мас.% димера акриловой кислоты, при общем их количестве в реакционной смеси 11,7-50% с последующей экстракцией остатка водой при массовом соотношении остаток:вода 1:(1-10) при 5-90°C.

Предпочтительно экстракцию остатка проводить при 20-60°C и массовом соотношении остаток:вода 1:(3-6).

Изобретение применимо к любым процессам получения акриловой кислоты. Процессы получения акриловой кислоты включают стадии контактирования с водой в присутствии гидрохинона, который служит ингибитором полимеризации, газообразного продукта реакции, содержащего акриловую кислоту, который получается каталитическим окислением в паровой фазе олефинового соединения общей формулы $\text{CH}_2=\text{CHR}$, где R - по крайней мере один член, выбранный из группы, состоящей из CH_3 и CHO , такой как пропилен и акролеин, газом, содержащим молекулярный кислород, таким как воздух, тем самым собирающим акриловую кислоту в форме водного раствора, и выделения акриловой кислоты из водного раствора. Выделение акриловой кислоты обычно включает стадию удаления воды из водного раствора экстракцией экстрагирующим растворителем, таким как этилацетат, этилакрилат и др., стадию отделения растворителя, стадию отделения побочной уксусной кислоты из системы и стадию очистки акриловой кислоты. В некоторых случаях стадия экстракции и стадия отделения растворителя могут быть пропущены в зависимости от условий отбора акриловой кислоты, примененных на стадии отбора акриловой кислоты. В этом случае для выделения акриловой кислоты используют только стадию ректификации акриловой кислоты (проводимую путем перегонки или азеотропной перегонки с использованием необходимого числа перегонных колонн).

Димер акриловой кислоты получается даже в стадии сбора и виде водного раствора, который образует акриловая кислота по реакции окисления, и будет экстрагироваться вместе с акриловой кислотой в последующей экстракции, причем димер подают на конечную стадию ректификационной колонны и в конце собирают в кубе ректификационной колонны. Соответственно кубовая жидкость ректификационной колонны содержит акриловую кислоту, димер акриловой кислоты, ингибитор полимеризации и другие высококипящие вещества. Состав кубовой жидкости сильно зависит от условий проведения соответствующих стадий, но в общем представляет собой 20-65 мас.% димера акриловой кислоты, 5-15 мас.% ингибитора полимеризации, такого

как гидрохинон, и менее 20 мас.% высококипящих веществ.

Кубовую жидкость сначала подвергают выпариванию с тем, чтобы разложить только димер акриловой кислоты, который содержится в жидкости, на акриловую кислоту так, чтобы позволить ей испаряться вместе с акриловой кислотой, которая первоначально содержалась в кубовой жидкости, для извлечения в виде дистиллята, но также перегнать и часть димера акриловой кислоты. Неожиданным является то, что димер служит в качестве растворителя, образующего азеотропные смеси, и дает возможность одновременно извлекать гидрохинон, используемый в качестве ингибитора полимеризации и концентрирующийся в больших количествах. Остаток после стадии выпаривания затем подвергают экстракции водой с извлечением акриловой кислоты, димера акриловой кислоты и гидрохинона, в то время как высококипящие вещества, такие как полимерные материалы, выбрасывают из системы отходы в виде масла. В этом случае необходимо, чтобы состав остатка, который подается в экстракционную стадию, использующую воду, состоял из 1-25 мас.% акриловой кислоты, 9-19 мас.% димера акриловой кислоты (причем общее количество акриловой кислоты и димера акриловой кислоты находится в области 10-50 мас.%) и соответственно 90-50 мас.% других веществ, таких как высококипящие вещества и гидрохинон.

Если состав имеет запредельное содержание компонентов, то высококипящие вещества не отделяются в виде слоя масла и суспензируются в воде, так что отделение и извлечение акриловой кислоты, ее димера и гидрохинона становится затруднительным. В том случае, когда остаток после выпаривания подают в экстракционную стадию фактически с водой, необходимо контролировать остаток так, чтобы он имел указанный состав.

Акриловая кислота, димер акриловой кислоты и гидрохинон, которые собирают в виде дистиллята на стадии выпаривания, могут быть направлены в стадию отделения акриловой кислоты из водного раствора, что приводит к тому, что отделенный гидрохинон

вновь используется в качестве ингибитора полимеризации и акриловая кислота способствует улучшению его извлечения. Стадия разделения, в которую указанный дистиллят может быть вновь направлен, может быть любой из стадий экстракции растворителем, отделения растворителя, отделения уксусной кислоты, ректификации уксусной кислоты и т.п. Из них наиболее предпочтительной является стадия отделения уксусной кислоты.

Остаток после выпаривания может быть подвергнут при необходимости разложению и затем направлен вновь в стадию выпаривания. При циркуляции высококипящие вещества должны собираться в системе, при этом часть продукта разложения отбирается и подается на стадию водной экстракции. С другой стороны, часть продукта разложения может быть подвергнута дальнейшему выпариванию с извлечением в виде дистиллята акриловой кислоты, димера акриловой кислоты и гидрохинона, после чего следует циркуляция на стадию отделения акриловой кислоты, например, стадию очистки акриловой кислоты (так же, как и для стадии выпаривания). Остаток после этого дальнейшего выпаривания подвергают при необходимости разложению и циркулируют в стадии выпаривания, часть которой подается на стадию экстракции водой.

Димер акриловой кислоты, образованный в системе, разлагают на акриловую кислоту в стадиях выпаривания и разложения. Полученную таким образом акриловую кислоту выпаривают и извлекают вместе с димером акриловой кислоты и гидрохиноном и вновь используют рециркуляцией в систему очистки в виде раствора димера акриловой кислоты с акриловой кислотой и гидрохиноном. Далее, извлеченные акриловую кислоту, димер акриловой кислоты и гидрохинон регенерируют на стадии экстракции водой в виде экстракта и циркулируют в виде водного раствора для повторного использования в указанные стадии, например, в стадию сбора акриловой кислоты или в стадию экстракции растворителем, предпочтительно в стадию сбора. Таким образом, 80-98% димера акриловой кислоты, побочно полученного в процессе осуществления предлагаемого способа,

может быть регенерировано в виде акриловой кислоты и 70-95% гидрохинона и в качестве ингибитора полимеризации собрано и вновь использовано, что обеспечивает увеличение чистого выхода акриловой кислоты и значительно снижает стоимость гидрохинона - дорогостоящего ингибитора полимеризации.

На фиг. 1 представлено устройство для осуществления предлагаемого способа выделения акриловой кислоты; на фиг. 2 - то же, вариант.

В системе, представленной на фиг. 1, пропилен или акролеин, или их смесь, подаваемую по линии 1, каталитически окисляют в паровой фазе газом, содержащим молекулярный кислород, таким как воздух, подаваемый по линии 2 в редуктор 3. Газообразный продукт реакции окисления, содержащий акриловую кислоту, подают по линии 4 в абсорбционную колонну 5, в которой он противоточно контактирует с водой в присутствии гидрохинона как ингибитора полимеризации, с тем, чтобы получить водный раствор. Полученный таким образом водный раствор, содержащий акриловую кислоту, подают по линии 6 в экстракционную колонну 7, в которой водный раствор подвергают экстракции органическим растворителем, таким как этилацетат, этилакрилат и др., причем воду выпускают по линии 8, в то время как экстракт подают по линии 9 в колонну 10 отделения растворителя.

Растворитель, отделенный в колонне 10 отделения, циркулируют по линии 11 в экстракционную колонну 7. Акриловую кислоту и другие компоненты пропускают по линии 12 в колонну 13 отделения уксусной кислоты, где уксусную кислоту, которая является побочным продуктом окисления, отделяют по линии 14, а сырую акриловую кислоту подают по линии 15 в колонну 16 ректификации акриловой кислоты. Акриловую кислоту перегоняют из верхней части колонны 16 ректификации и пропускают через конденсирующее устройство 17 в резервуар 18. Часть выходящей акриловой кислоты подают обратно в ректификационную колонну при кипячении с обратным охлаждением, остаток отбрасывают. В кубовой части ректификационной колонны 16 собирают акриловую кислоту, которая

содержит, кроме самой кислоты, концентрируемый димер акриловой кислоты, ингибиторы полимеризации, такие как гидрохинон, и другие высококипящие вещества, такие как полимерные материалы. Эту кубовую жидкость подают с помощью насоса 19 в испаритель 21 разложения димера акриловой кислоты по линии 20 и испаряемое вещество конденсируют в конденсирующем устройстве 22 и накапливают в резервуаре 23, после чего следует циркуляция по линии 25 в стадию отделения акриловой кислоты, например в колонну 13 отделения уксусной кислоты, с помощью насоса 24 для извлечения акриловой кислоты, димера акриловой кислоты и гидрохинона. Накопленная жидкость может быть направлена в колонну 7 экстракции растворителем, колонну 10 отделения растворителя или колонну 16 ректификации акриловой кислоты.

С другой стороны жидкость, выпускаемую со дна колонны, пропускают по линии 26 и накапливают в сосуде 27 для разложения, часть из которого рециркулируют с помощью насоса 28 и по линии 29 в испаритель 21 для разложения для выпаривания и извлечения акриловой кислоты, разлагаемой в сосуде 27 для разложения. Другую часть накопленной жидкости подают по линии 30 в экстракционную колонну 31. Испаритель 21 разложения может быть любого типа, предпочтительно тонкослойным испарителем, снабженным рубашкой, он имеет, таким образом, конструкцию, способную нагреваться за счет поверхностного теплоносителя, такого как пар. Требуется, чтобы испаритель применялся в работе при пониженном давлении для того, чтобы обеспечить отделение акриловой кислоты от димера акриловой кислоты, гидрохинона как ингибитора полимеризации и других высококипящих полимерных веществ. Условия работы испарителя 21 разложения: температура нагревания 120-220°C и рабочее давление 20-100 мм рт.ст.

Когда в процессах отделения и очистки акриловой кислоты в сочетании с гидрохиноном используют такие ингибиторы полимеризации, как соединения аминов и органические и неорганические соединения меди, они служат катализатором разложения для превращения димера акриловой кислоты в акриловую

кислоту с тем, чтобы обеспечить преимущественное разложение димера акриловой кислоты при возможно более низкой температуре нагревания (120–180°C).

Хотя в ректификационной колонне состав кубовой жидкости которую подают по линии 20 в испаритель 21 разложения, может широко изменяться в зависимости от рабочих условий соответствующих стадий, он обычно содержит 20–65 мас.% акриловой кислоты, 30–60 мас.% димера акриловой кислоты, 5–15 мас.% ингибитора полимеризации гидрохинона и менее 20 мас.% других высококипящих веществ, основная часть которых состоит из полимерных материалов акриловой кислоты. Эту жидкость разлагают и выпаривают до уровня 40–80 мас.%, конденсируют в конденсирующем устройстве 22 и после конденсации перегоняют в резервуар 23. Дистиллят имеет состав: 20–99 мас.% акриловой кислоты, 1,60 мас.% димера акриловой кислоты и 0,1–10 мас.% ингибитора полимеризации. Жидкость, подаваемая через линию 26 в резервуар 27 крекинга, имеет такой состав: 1,2–11,6 мас.% акриловой кислоты, 10,5–47,5 мас.% димера акриловой кислоты, 5–30 мас.% гидрохинона и 85–25 мас.% других высококипящих полимерных веществ.

Димер акриловой кислоты разлагают в сосуде 27 разложения. Сосуд имеет такую конструкцию, которая обеспечивает нагревание и поддержание температуры в интервале 120–220°C, предпочтительно 150–200°C, в течение 1–8 ч, предпочтительно 3–8 ч.

Реакция разложения димера акриловой кислоты на акриловую кислоту имеет равновесное соотношение. На практике другие высококипящие вещества содержат тример, тетрамер и другие олигомеры акриловой кислоты. Таким образом, равновесное соотношение устанавливается в многокомпонентной системе. Хотя скорость разложения и равновесные концентрации не известны, можно полагать, что реакция разложения не происходит при температурах ниже 120°C – в этом случае происходит димеризация с получением димера акриловой кислоты и при температурах выше 120°C – димер (тример, тетрамер) акриловой кислоты разлагается. С учетом этого испаритель 21

разложения и сосуд 27 разложения должны иметь температуру выше 120°C. В испарителе 21 разложения контролируют температуру и давление в указанных пределах таким образом, чтобы испарить акриловую кислоту и часть димера акриловой кислоты, но не испарить продукты полимерного типа, за исключением димера. Таким образом в контролируемом испарителе 21 димер акриловой кислоты действует как растворитель, образующий азеотропную смесь с гидрохиноном при перегонке, что позволяет собрать гидрохинон в виде раствора в димере акриловой кислоты.

В испарителе 21 разложения акриловую кислоту быстро перегоняют во внешнюю систему после реакции разложения. При этом равновесие сдвигается к предпочтительному образованию акриловой кислоты, что приводит к тому, что реакция разложения протекает плавно. Таким образом, достаточно, чтобы время пребывания в системе было малым, около 10 мин. Однако разлагаемую в сосуде 27 разложения акриловую кислоту не выпускают во внешнюю систему. Поэтому время пребывания ее здесь составляет 1–8 ч. Хотя время пребывания зависит от температуры и состава жидкости, в условиях работы сосуда 27 разложения для этого требуется 3–8 ч. Время пребывания более 10 ч не оказывает какого-либо улучшения в разложении от установившегося равновесия, и, таким образом, экономически невыгодно.

В случае подачи части выходящей жидкости из сосуда 27 разложения в экстракционную колонну 31, когда общее содержание акриловой кислоты и ее димера в жидкой композиции, выбрасываемой из сосуда 27 разложения, превышает 50 мас.% за счет либо недостаточного разложения димера акриловой кислоты в испарителе 21 разложения и сосуда 27 разложения, либо недостаточной перегонки акриловой кислоты или ее димера из указанных аппаратов, жидкость проявляет такое свойство, как образование гомогенной фазы с водой в экстракционной колонне, что приводит к невозможности экстракции. С другой стороны, когда разложение димера акриловой кислоты происходит чрезмерно эффективно и акриловую кислоту и ее димер извлекают из системы так,

что общее количество акриловой кислоты и ее димера в жидкой композиции становится не более 10 мас.%, жидкость затвердевает при нормальной температуре и экстрагировать становится невозможно. Для того, чтобы подавать выходящую жидкость из сосуда 27 разложения в экстракционную колонну 31, нужно контролировать общее количество акриловой кислоты и ее димера в жидкой композиции, которое должно находиться в области ниже 50 мас.% (обычно 20-45 мас.%) от рассматриваемой жидкой композиции, подаваемой из испарителя 21 разложения, и подходящим образом выбирать указанные условия работы.

Раствор акриловой кислоты, димера и гидрохинона, который перегоняют из испарителя 21 разложения, циркулируют в стадию отделения растворителя и стадию отделения уксусной кислоты и затем извлекают для повторного использования в качестве ингибитора полимеризации. Жидкость сосуда 27 разложения, выпускаемую из испарителя 21 разложения, подают с помощью насоса 28 и линии 30 в верхнюю часть экстракционной колонны 31. В то же время воду подают из нижней части экстракционной колонны через линию 32 для эффективного проведения противоточной экстракции. Экстракт извлекают через линию 33 в форме водного раствора акриловой кислоты, ее димера и гидрохинона и подают фактически на стадию сбора акриловой кислоты в водной форме (абсорбционная колонна 5) и любые стадии между экстракционной стадией акриловой кислоты и стадией отделения растворителя для использования в качестве ингибитора полимеризации. Другие высококипящие полимерные вещества выпускают по линии 34 наружу и считают их отработанными маслами.

Экстракционная колонна 31 может быть любого типа, предпочтительно использовать колонну с вращающимися дисками, так как экстракционный остаток обладает высокой вязкостью и прилипает.

Условия экстракции: температура 5-90°C, предпочтительно 20-60°C и отношение экстрагирующих реагентов, т.е. жидкости, выпускаемой из нижней части колонны, и воды 1:(1-10) (мас.ч.), предпочтительно 1:(3-6).

Извлечение димера акриловой кислоты и гидрохинона в экстрагирующей колонне составляет 70-95 и 50-90 мас.% соответственно. Даже если используют большие количества воды (при этом отношение экстрагирующих реагентов находится в области 1:6 или выше), извлечение димера акриловой кислоты или гидрохинона не увеличивается. Но такое использование невыгодно экономически, так как димер или гидрохинон извлекают в виде более разбавленных растворов. С другой стороны, когда используют отношение экстрагирующих реагентов 1:3 или менее с целью уменьшения расхода воды, извлечение димера акриловой кислоты резко уменьшается, причем понижается и извлечение гидрохинона. Если отношение находится в области 1:1 или менее, образуется гомогенная фаза и таким образом экстракция становится невозможной.

По второму варианту выполнения устройства (фиг. 2) жидкость, выпускаемую из первого испарителя 21 разложения, подают по линии 26 в сосуд 27 разложения. Часть жидкости рециркулируют в испаритель 21 разложения по линии 35 и во второй испаритель 36. Испаряемое вещество сжижают в конденсаторе 37, накапливают в резервуаре 38 и извлекают для повторного использования в виде раствора акриловой кислоты и гидрохинона в димере акриловой кислоты путем подачи на указанные стадии с помощью насоса 39 и линии 40. В то же время жидкость, выпускаемая из нижней части испарителя 36, накапливается в сосуде 42 разложения по линии 41, причем часть жидкости рециркулируют в испаритель 36 с помощью насоса 43 и линии 44. Другую часть пропускают через линию 30 в экстрагирующую колонну 31. Хотя испаритель 36 может быть любого типа, обычно применяют испаритель такого же типа, как первый испаритель 21 разложения. Условия работы второго испарителя такие же, как условия работы первого испарителя 21 разложения.

Как ясно из изложенного, на стадиях отделения и очистки акриловой кислоты необходимо добавлять в качестве ингибитора гидрохинон. Не смотря на то, что полностью подавить образование димера акриловой кислоты не уда-

ется, предлагаемым способом использующим испарители 21 и 36 разложения димера акриловой кислоты, сосуды 27 и 42 разложения и экстрактор, можно реализовать извлечение добавленного гидрохинона до 70-95% и извлечение акриловой кислоты разложением до 80-98 мас.% из образуемого димера акриловой кислоты. Одновременно акриловая кислота, содержащаяся в кубовой жидкости ректификационной колонны, может быть извлечена до 90 мас.% или более, что в значительной степени увеличивает чистый выход.

Если экстракционную колонну не использовать, то можно извлекать раствор гидрохинона в димере акриловой кислоты, неводный раствор, содержащий димер акриловой кислоты и гидрохинон. В этом случае, однако, извлечение димера акриловой кислоты или гидрохинона будет значительно более низким.

Важным аспектом изобретения является то, что акриловую кислоту и ее димер разлагают и выпаривают насколько это возможно, и в то же время извлечение гидрохинона за этот же период времени без испарения высококипящих полимерных веществ выполняют либо увеличением температуры нагревания, либо уменьшением рабочего давления в стадии испарения с разложением.

Общее количество акриловой кислоты и ее димера в жидкой композиции, выпускаемой из нижней части испарителя 21 или 36, будет в конце концов уменьшаться до 10 мас.%. Такая жидкость не может быть подвергнута экстракции и подходящим способом ее отбрасывают в виде отработанного масла.

Пример 1. Используют аппарат для производства акриловой кислоты, который имеет годовую производительность 25000 т, приспособленный выполнять процесс каталитического окисления в паровой фазе с использованием пропилена в качестве исходного вещества и гидрохинона в качестве ингибитора полимеризации. Аппарат снабжен устройством типа тонкоплочного испарителя для испарения с разложением димера акриловой кислоты, имеющим теплопроводную поверхность 3 м² и содержащим сосуд для разложения объемом 1 м³ и последующую 20-стадийную экстракционную колонну

с вращающимися дисками внутренним диаметром 400 мм.

Газовую смесь, содержащую 5,0 об.% пропилена, 10 об.% кислорода, 10 об.% водяного пара, 73,9 об.% азота, 0,75 об.% двуокиси углерода и 0,35 об.% окиси углерода, при 320°C в течение 2,7 с пропускают в реактор, заполненный катализатором следующего состава: $\text{Co}_4\text{Fe}_1\text{Bi}_1\text{W}_2\text{Mo}_{10}\text{Si}_{1,35}\text{K}_{0,66}$, получая реакционную смесь следующего состава: 4,3 об.% акролеина, 0,3 об.% акриловой кислоты, 0,2 об.% пропилена, 4,5 об.% кислорода, 15 об.% водяного пара, 73,5 об.% азота, 1,09 об.% двуокиси углерода и 0,51 об.% окиси углерода. Затем реакционную газовую смесь при 255°C и объемной скорости 3000 ч⁻¹ пропускают в реактор, заполненный катализатором следующего состава: $\text{Mo}_{12}\text{V}_{4,6}\text{Sr}_{0,5}\text{W}_{2,4}\text{Cu}_{2,2}$. Конверсия исходного акролеина составляет 99,5%, селективность в отношении акриловой кислоты - 97,4% и выход акриловой кислоты за проход - 96,9%.

Аппарат для испарения с расположением устроен так, чтобы нагреваться с помощью пара с температурой 180°C и давление в системе было понижено до 0,066 атм (50 мм рт.ст.). Резервуар для разложения нагревают до 180°C. При этих рабочих условиях кубовую жидкость из колонны ректификации аппарата по производству акриловой кислоты подают в аппарат испарителя для разложения. Найдено, что количество испаряющейся жидкости достигает 76 мас.%. Сырье, дистиллят, жидкость, выпускаемая из донной части аппарата для выпаривания с разложением, и жидкость, выходящая из сосуда для разложения, имеют составы, указанные в табл. 1. Скорость разложения димера акриловой кислоты на акриловую кислоту и извлечение гидрохинона в аппарате для испарения с разложением и сосуда разложения составляет 48,9% (97,8% в расчете на полученный димер) и 36,9% соответственно.

После разложения и выпаривания жидкость, выпускаемую из аппарата, подают в верхнюю часть экстракционной колонны. Подача воды в пять раз превышает подачу жидкости из нижней части экстракционной колонны при

нормальной температуре и тем самым противоточно экстрагирует димер акриловой кислоты и гидрохинон. В результате водный раствор, содержащий димер акриловой кислоты и гидрохинон в количествах 5 и 2 мас.% соответственно, извлекают из верхней части экстракционной колонны. Извлечение составляет 90% для димера акриловой кислоты и 80% для гидрохинона. Около 50% маслообразного остатка в расчете на подающуюся жидкость выпускают из нижней части экстракционной колонны и выбрасывают в виде отработанного масла. Общие скорости извлечения димера акриловой кислоты и гидрохинона составляет 94,9 мас.% и 87,4 мас.% соответственно. Акриловую кислоту и раствор гидрохинона в димере акриловой кислоты, извлеченные из аппарата для выпаривания с разложением, подают на стадию отделения растворителя и стадию отделения уксусной кислоты аппарата по производству акриловой кислоты.

Водный раствор димера акриловой кислоты и гидрохинона, извлекаемый из экстракционной колонны, пропускают через стадию сбора акриловой кислоты и стадию экстракции акриловой кислоты в стадию отделения растворителя для повторного использования в качестве ингибитора полимеризации. 6 месяцев или более после начала работы аппарат по производству акриловой кислоты работает без каких-либо затруднений, таких как концентрирование или отложение высококипящих полимерных веществ в указанных стадиях. При этом стоимость гидрохинона понижается на 1/5 по сравнению с процессами, не использующими предлагаемый способ регенерации, чистый выход акриловой кислоты увеличивается на 3%.

Основные результаты проведения процесса по примеру 1 приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Показатели	Акриловая кислота, мас.%	Димер акриловой кислоты, мас.%	Гидрохинон, мас.%	Другие высококипящие вещества, мас.%
Питающая жидкость	36,1	48,1	6,5	9,3
Дистиллят	77,8	18,1	3,1	1,0
Жидкость, выпускаемая из кубовой части	2,1	40,8	17,1	40,0
Жидкость, выходящая из сосуда разложения	11,6	30,3	17,1	41,0

Пример 2. Используют такой же аппарат и рабочие условия, как в примере 1, за исключением того, что экстракцию проводят при таких экстракционных условиях (отношение экстрагирующих реагентов), когда воду используют в количестве, в два раза превышающем количество питающей жидкости. В результате степень извлечения димера акриловой кислоты и гидрохинона в экстракционной колонне составляет 60,1 и 70,3 мас.% соответственно.

Пример 3. Используют такой же аппарат и условия, как в примере 1, за исключением того, что в качестве ингибитора полимеризации

используют гидрохинон и диэтилдитиокарбамат меди (0,1 вес.% в расчете на медь в жидкости, подающейся из аппарата для испарения с разложением димера). Эффект разложения и извлечения, подобный примеру 1, получен при температуре разложения 100°C с помощью каталитического действия соединения меди.

Пример 4. При использовании такого же аппарата и условий, как в примере 1, за исключением того, что аппарат выпаривания с разложением димера акриловой кислоты работает при условиях нагревания до 180°C и давлении 20 мм рт.ст., пере-

гоняют 85% подающейся жидкости. Показатели подающегося жидкого дистиллята и жидкости, выпускаемой из кубо-

вой части, а также жидкости, выходящей из сосуда разложения, представлены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Показатели	Акриловая кислота, мас. %	Димер акриловой кислоты мас. %	Гидрохинон, мас. %	Другие высококипящие вещества, мас. %
Питающая жидкость	36,1	48,1	6,5	9,3
Дистиллят	62,9	26,2	3,8	7,1
Жидкость, выпускаемая из донной части	1,1	26,9	22,0	50,0
Жидкость, выходящая из сосуда разложения	10,5	17,5	22,0	50,0

В аппарате выпаривания с разложением извлечение за счет разложения димера акриловой кислоты составляет 36,6% (97%) в расчете на производительность в системе и извлечение гидрохинона равно 49,2%. Общие скорости извлечения димера акриловой кислоты и гидрохинона составляют 84,1 и 92,4 мас. % соответственно.

Пример 4. (сопоставительный по известному способу).

Когда используют такой же аппарат и условия, как в примере 1, за исключением того, что кубовую жидкость из колонны ректификации аппарата по производству акриловой кислоты непосредственно подают в экстракционную колонну без прохождения через аппарат испарения разложения, образуется гомогенная фаза. Таким образом, экстракцию проводить нельзя. При этом нельзя регенерировать димер акриловой кислоты и гидрохинон.

Пример 5. (сопоставительный по известному способу).

Когда используют такой же аппарат и условия, как в примере 1, за исключением того, что экстракцию проводят при таких экстракционных условиях (отношение экстрагирующих реагентов), но используют количество воды в 0,6 раза меньше количества подающейся жидкости, то в колонне образуется гомогенная фаза, что делает

экстракцию невозможной. В таком экстракционном процессе нет возможности извлечь ни димер акриловой кислоты, ни гидрохинон.

Пример 6. Аппарат для проведения процесса снабжают двумя последовательно соединенными аппаратами для выпаривания с разложением димера акриловой кислоты такого же типа, что и использованный в примере 1. Его соединяют с 20-стадийной экстракционной колонной с вращающимися дисками и внутренним диаметром 400 мм (фиг. 2).

Оба аппарата выпаривания с разложением устроены таким образом, что нагреватель работает с помощью пара с температурой 180°C, давление в 1-й стадии системы до 300 мм рт.ст., а во второй стадии системы - до 80 мм рт.ст. Каждый из сосудов разложения нагревают до 180°C. При этих условиях кубовую жидкость из колонны ректификации аппарата по производству акриловой кислоты, как показано в примере 1, подают на первую стадию аппарата выпаривания с разложением. Количество испаряющейся жидкости достигает 55,0 мас. % в первой стадии и 63,0 мас. % во второй стадии.

Питающие жидкости, дистилляты и жидкости, выпускаемые из нижних частей аппаратов выпаривания с разложением, а также жидкости, выходящие из сосудов разложения, имеют составы,

представленные в табл. 3. Общая скорость разложения димера акриловой кислоты на акриловую кислоту и извлечение гидрохинона в этих аппаратах выпаривания с разложением в сосудах разложения составляет 49,2 мас.% (96 мас.% в расчете на произведенный димер) и 53,8 мас.% соответственно.

После разложения и выпаривания жидкость, выпускаемую из сосуда разложения второй стадии системы, подают в верхнюю часть экстракционной колонны, в то время, как воду в количестве в пять раз превышающем питающую жидкость, подают из нижней части колонны. 15 экстракции при нормальной температуре. Тем самым димер акриловой кислоты и гидрохинон экстрагируются противоточно. В результате водный раствор, содержащий димер акриловой кислоты и гидрохинон в количестве 5 и 2 мас.% 20 соответственно, извлекают из верхней части экстракционной колонны. Извлечение составляют 75 мас.% для димера

акриловой кислоты и 80 мас.% для гидрохинона. Около 50% маслообразного остатка в расчете на питающую жидкость выпускают из нижней части экстракционной колонны и выбрасывают как отработанные масла. Общие скорости извлечения димера акриловой кислоты и гидрохинона составляет 87,3 и 91,7% соответственно. Акриловую кислоту и раствор гидрохинона в димере акриловой кислоты, регенерированные из аппарата выпаривания с разложением, подают на стадию отделения растворителя и стадию отделения уксусной кислоты аппарата по производству акриловой кислоты, а водный раствор димера акриловой кислоты и гидрохинона, регенерированные из экстракционной колонны, пропускают через стадию сбора акриловой кислоты и стадию экстракции акриловой кислоты и стадию отделения растворителя для повторного использования в качестве ингибитора полимеризации.

Т а б л и ц а 3

Показатели	Акриловая кислота, мас.%	Димер акриловой кислоты, мас.%	Гидрохинон, мас.%	Другие высококипящие вещества, мас.%
Питающие жидкости				
первой стадии	93,1	44,9	6,5	9,5
второй стадии	13,0	47,3	14,0	25,7
Дистилляты				
первой стадии	97,0	2,0	0,5	0,5
второй стадии	25,3	55,4	11,4	7,9
Донная жидкость				
первой стадии	3,1	57,6	14,0	25,3
второй стадии	1,0	25,2	18,3	55,5
Жидкость выходящая из сосуда разложения				
первой стадии	13,0	47,3	14,0	25,7
второй стадии	9,2	16,4	18,3	56,1

Пример 7. Используют такой же аппарат и условия, как в примере 6, за исключением того, что вторая стадия аппарата выпаривания с разложением димера акриловой кислоты работает при условиях нагревания до температуры 180°C и давлении

100 мм рт.ст. Перегоняется 85% питающей жидкости. Питающая жидкость, дистилляты, жидкость, выпускаемая из донной части, и жидкость, выходящая после сосуда разложения, имеют составы представленные в табл. 4.

Т а б л и ц а 4.

Показатели	Акриловая кислота, мас. %	Димер акриловой кислоты, мас. %	Гидрохинон, мас. %	Другие высококипящие вещества, мас. %
Питающие жидкости				
первой стадии	39,1	44,9	6,5	9,5
второй стадии	13,0	47,3	14,0	25,7
Дистилляты				
первой стадии	97,0	2,0	0,5	0,5
второй стадии	20,0	64,6	9,1	6,3
Донная жидкость				
первой стадии	3,1	57,6	14,0	25,3
второй стадии	0,2	7,5	22,9	69,9
Жидкость, выходящая из сосуда разложения				
первой стадии	13,0	47,3	14,0	25,7
второй стадии	3,5	6,0	22,9	67,6

Жидкость, выпускаемая из сосуда разложения второй стадии затвердевает при нормальной температуре, и из нее не могут быть извлечены в экстракционной колонне ни димер акриловой кислоты, ни гидрохинон. В аппарате выпаривания с разложением скорости извлечения димера акриловой кислоты и гидрохинона сос-

тавляют 54,1 и 70,8% соответственно.

Примеры 8-13. Используют то же оборудование с созданием тех же условий, что описаны в примере 1, за исключением того, что операцию экстракции проводят в экстракционных условиях пропорция экстракционного реагента и температура, указанных в табл. 5.

Т а б л и ц а 5

Пример	Пропорция экстракционного реагента	Температура, °C	Экстракционная пропорция димера, %	Экстракционная пропорция гидрохинона, %
8	5	5	78	67
9	5	90	92	83
10	1	20	72	55
11	10	20	95	89
12	3	60	89	78
13	6	60	91	85

Пример 14. По аналогии с тем же вариантом осуществления способа, что описан в примере 6 отводимый кубовый остаток, полученный в результате отгонки 60,1% исходной жидкости 1-й стадии (до подачи в сосуд для разложения), подвергают прямой экстракционной обработке водой при пропорции экстракционного реагента 5 и температуре 20°C. Полученные результаты сведены в табл. 6.

Т а б л и ц а 6

Состав отводимого раствора (жидкости)	Содержание компонента, мас.%, в составе
Акриловая кислота	2,0
Димер акриловой кислоты	46,5
Гидрохинон	15,9
Другие компоненты	35,6
Экстракционное соотношение, %	
димер акриловой кислоты	83
гидрохинон	74

Пример 15. По аналогии с тем же вариантом осуществления спо-

соба, что описан в примере 7, отводимый кубовый остаток, полученный в результате отгонки 82% исходной жидкости 2-й стадии (до подачи в сосуд для разложения), подвергают экстракционной обработке непосредственно водой при пропорции экстракционного реагента 5 и температуре 50°C. Полученные результаты сведены в табл. 7.

Т а б л и ц а 7

Состав отводимого раствора (жидкости)	Содержание компонента, мас.%, в составе
Акриловая кислота	1,5
Димер акриловой кислоты	10,0
Гидрохинон	22,0
Другие компоненты	66,5
Экстракционное соотношение, %	
димер акриловой кислоты	72
гидрохинон	51

Пример 16. С применением того же оборудования, что в примере 1,

и с созданием тех же условий, за исключением того, что в данном случае изменяют состав исходной жидкости, отводимый кубовый остаток, полученный отгонкой 61% жидкости (перед подачей

в сосуд для разложения), подвергают непосредственной экстракционной обработке водой при пропорции экстракционного реагента 5 и температуре 20°C. Полученные результаты сведены в табл.8.

Т а б л и ц а 8

Параметры	Акриловая кислота, мас. %	Димер акриловой кислоты, мас. %	Гидрохинон, мас. %	Другие компоненты, мас. %
Состав исходной жидкости	49	35,0	6,5	9,3
Состав отводимой жидкости	21,2	27,1	15,1	36,6
Экстракционное соотношение	-	95	90	-

Пример 17. Работают на аппаратуре и при условиях примера 1 с тем исключением, что деструктивное выпаривание проводят в условиях нагрева до 120°C при давлении 20 мм рт.ст. Отгоняют 71,0% исходной жидкости. В табл.9 показаны данные по исходной жидкости, дистилляту, жидкости отводи-

мой из куба, и жидкости, выводимой из аппарата для деструкции.

В аппаратуре для деструкционного выпаривания найдено, что деструктивное выделение димера акриловой кислоты составляет 40,7%, а выделение гидрохинона - 26,2%.

Т а б л и ц а 9

Параметры	Акриловая кислота, мас. %	Димер акриловой кислоты, мас. %	Гидрохинон, мас. %	Другие высококипящие вещества, мас. %
Исходная жидкость	36,1	48,1	6,5	9,3
Дистиллят	80,0	16,7	2,5	10,8
Жидкость, отводимая из куба колонны	4,5	42,8	16,6	36,1
Жидкость, отводимая из аппарата для деструкции	8,6	38,7	16,6	36,1

Пример 18. Работают в условиях и на аппаратуре примера 1 с тем исключением, что деструктивное выпаривание проводят в условиях нагрева при 220°C и давлении 100 мм рт.ст. Отгоняют 80,0% исходной жидкости. Данные по исходной жидкости, дистилляту,

жидкости, отводимой из куба, и жидкости, выводимой из аппарата для деструкции, приведены в табл. 10.

В аппаратуре для деструктивного разложения деструктивное выделение димера акриловой кислоты проходит на 50,3% и выделения гидрохинона на 38,0%.

Т а б л и ц а 10

Показатели	Акриловая кислота, мас. %	Димер акриловой кислоты, мас. %	Гидрохинон, мас. %	Другие высококипящие вещества, мас. %
Исходная жидкость	36,1	48,1	6,5	9,3
Дистиллят	75,1	20,6	3,1	1,2
Жидкость, отводимая из куба колонны	1,2	32,3	20,0	46,5
Жидкость, отводимая из аппарата для деструкции	10,1	23,4	20,0	46,5

Пример 19. Используют аппаратуру и условия примера 1 с тем исключением, что работают при давлении 50 мм рт.ст. без использования аппарата для деструкции. Отгоняют 73,0% исходной жидкости. Данные по исходной жидкости, дистилляту и жид-

кости, отводимой из куба колонны, приведены в табл. 11.

В аппарате для деструктивного разложения найдено, что деструктивное выделение димера акриловой кислоты составляет 48,4%, а выделение гидрохинона - 31,7%.

Т а б л и ц а 11

Показатели	Акриловая кислота, мас. %	Димер акриловой кислоты, мас. %	Гидрохинон, мас. %	Другие высококипящие вещества, мас. %
Исходная жидкость	36,1	48,1	6,5	9,3
Дистиллят	60,5	16,0	2,7	0,8
Жидкость, отводимая из куба колонны	2,1	47,5	16,7	33,7

Пример 20. Используют аппаратуру и условия примера 6 с тем исключением, что деструктивное выпаривание проводят при давлении 20 мм рт.ст. на второй стадии. Отгоняют на 2-й стадии 82% исходной жидкости.

Результаты приведены в табл. 12.

В аппаратуре для деструктивного выпаривания найдено, что деструктивное выделение димера акриловой кислоты составляет 51,7%, а выделение гидрохинона - 58,5%.

Т а б л и ц а 12

Показатели	Акриловая кислота, мас. %	Димер акриловой кислоты, мас. %	Гидрохинон, мас. %	Другие высококипящие вещества, мас. %
Исходные жидкости				
1-я стадия	39,1	44,9	6,5	9,5
2-я стадия	13,0	47,3	14,0	25,7
Дистилляты				
1-я стадия	97,0	2,0	0,5	0,5
2-я стадия	22,5	61,5	9,5	6,5
Жидкости, отводимые из куба колонны				
1-я стадия	3,1	57,6	14,0	25,3
2-я стадия	0,5	12,5	20,9	66,1
Жидкость, отводимая из аппарата для деструкции				
1-я стадия	13,0	47,3	14,0	25,7
2-я стадия	2,5	10,5	21,5	65,5

Пример 21. В предыдущих примерах 17-19 экстракцию проводят в тех же условиях, что и в примере 1. Получают результаты, приведенные в табл. 13.

Т а б л и ц а 13

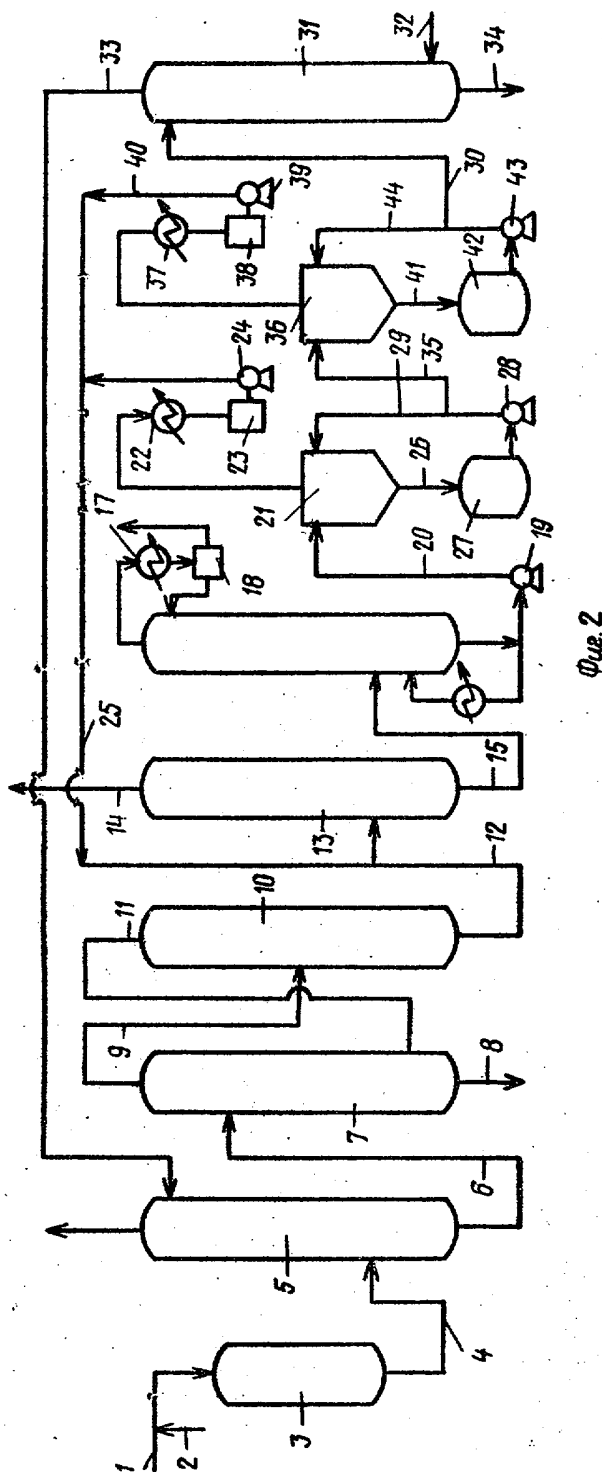
Пример	Выделение димера акриловой кислоты, %	Выделение гидрохинона, %
1	2	3
15	92	79
16	86	83

Продолжение табл. 13

1	2	3
17	95	79
18	70	84

Пример 22. В предыдущем примере 20 экстракцию проводят в условиях примера 6. Получают результаты, приведенные в табл. 13.

Преимуществом предлагаемого способа, позволяющим существенно упростить технологию процесса, является использование димера акриловой кислоты одновременно и в качестве растворителя, и в качестве экстрагента для извлечения гидрохинона.



Фиг. 2

Редактор Н. Егорова Составитель А. Артемов Корректор В. Сеницкая
 Техред О. Неце

Заказ 4632/56 Тираж 384 Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
 по делам изобретений и открытий
 113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4