PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:
1999 -3504

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.[7]:
C 07 C 67/38
C 07 C 69/54

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA

ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **02.04.1998**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **04.04.1997**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1997/97302326**

(33) Země priority: **EP**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **16.02.2000**
(Věstník č. 2/2000)

(86) PCT číslo: **PCT/EP98/02030**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO98/45243**

(71) Přihlašovatel:
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC,
London, GB;

(72) Původce:
Simons Theo Jan Leonard Wenceslaus,
Eindhoven, NL;
De Blank Peter Bastiaan, Zoetermeer, NL;

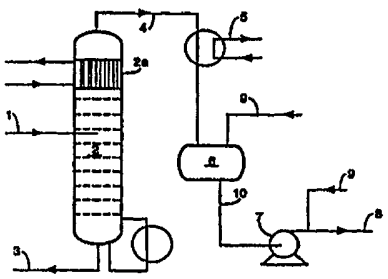
(74) Zástupce:
Hakr Eduard Ing., Přístavní 24, Praha 7,
170 00;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Způsob přípravy esterů kyseliny methakrylové

(57) Anotace:

Způsob přípravy esterů kyseliny methakrylové, kde se (a) propin stripuje v destilační koloně z proudu rozpouštědla obsahujícího rozpuštěný propin za získání proudu plynného propinu, který se potom kondenzuje a (b) kondenzovaný propin se nechá reagovat s oxidem uhelnatým a alkoholem v přítomnosti karbonylačního katalyzátoru, jehož podstatou je, že se propin stripuje v destilační koloně, která je vybavena vnitřním kondenzátorem za dosažení parciální kondenzace pro zajištění refluxu.



CZ 1999 - 3504 A3

PV 2704-99
01.10.99

Způsob přípravy esterů kyseliny methakrylové

Oblast techniky

Předkládaný vynález se týká způsobu přípravy esterů kyseliny methakrylové. Přesněji se předkládaný vynález týká způsobu přípravy methylmethakrylátu (MMA) bezpečným způsobem.

Dosavadní stav techniky

Estery kyseliny methakrylové se mohou připravit pomocí reakce proudu propinu, izolovaného z proudu uhlovodíků obsahující 3 atomy uhlíku, s oxidem uhelnatým a alkoholem v přítomnosti karbonylačního katalyzátoru. Protože má propadien sklon k otravování karbonylačního katalyzátoru, selektivně se odstraňuje obvykle pomocí extrakční destilace.

V EP-A-0,392,601 se popisuje způsob přípravy alkylmethakrylátů, který zahrnuje (a) selektivní odstřaňování propadienu z nástřiku uhlovodíků obsahujících 3 atomy uhlíku, který tvoří směs propinu a propadienu, za vzniku propinového nástřiku, kde je poměr propinu k propadienu nejméně 6 a (b) reakci propinového nástřiku s oxidem uhelnatým a alkoholem v přítomnosti karbonylačního katalyzátoru. Typicky se propinový nástřik připraví pomocí stripování proudu rozpouštědla obsahujícího propin, které se použilo při extrakční destilaci propadienu. Po kondenzaci a jímání se propin skladuje v pufru, ze kterého se odebírá do nástřiku reakce. Tento způsob se diskutuje v SRI PEP Report 11D, leden 1993 („Methacrylic acid and esters") a blokové schéma procesu je uvedeno na obr. 9.1. Z důvodu přítomnosti čistého kapalného propinu je při tomto způsobu třeba dodržovat přísná bezpečnostní opatření.

Problém manipulace s čistým kapalným propinem do určité míry řeší EP-A-0,533,291. Tento vynález se týká nahrazení propinového pufru jímadlem, kde se propin skladuje ve směsi s al-

01.10.99

koholem, se kterým se má reagovat. Tento způsob zmírňuje požadavky na bezpečnost a zlepšuje kompatibilitu výroby esteru kyseliny methakrylové s prováděním v rafinérii. Avšak destilační kolona, ve které se propin stripuje, také vyžaduje pufr: reflux a buben pro jímání produktu se používá společně s (totálním) kondenzátorem za hlavou. Velká část kondenzovaného propinu, který se shromažďuje v tomto bubnu, se pumpuje zpátky do kolony jako reflux a pouze malá část tohoto kondenzátu se jímá jako proud produktu (typicky kolona pracuje při refluxním poměru 2:1). Náhrada tohoto bubnu jímadlem, kde se kondenzovaný propin skladuje ve směsi s alkoholem, může ústit v zavedení alkoholu do destilační kolony. Toto znečištění refluxu je nežádoucí. Velikost bubnu se obvykle pohybuje mezi 1 až 2 m^3, což umožňuje pětiminutový interval kontroly práce kolony při průtoku hlavou, tj. průtoku kondenzované páry asi 10 m^3 za hodinu. Jinými slovy v případě nehody musí být značné množství propinu znehodnoceno.

Podstata vynálezu

Cílem podle předkládaného vynálezu je omezit případy, kdy je přítomen kapalný propin. Předkládaný vynález se tedy týká způsobu přípravy esterů kyseliny methakrylové, kde se (a) propin stripuje v destilační koloně z proudu rozpouštědla obsahujícího rozpuštěný propin za získání proudu plynného propinu, který se potom kondenzuje a (b) kondenzovaný propin se uvede do styku s oxidem uhelnatým a alkoholem v přítomnosti karbonylačního katalyzátoru, přičemž se tento způsob vyznačuje tím, že se propin stripuje v destilační koloně, která je vybavena vnitřním kondenzátorem, pomocí kterého se dosáhne částečné kondenzace a získá se reflux.

Částečná kondenzace během destilace je známá. Například na straně 1456, Chemical Engineers´ Handbook, druhé vydání, 1941, jsou uvedeny čtyři obecné postupy pro získání refluxu: (1)

01.10.99

částečná kondenzace par za hlavou kolony a vrácení této části kondenzátu do horního patra jako reflux; (2) úplná kondenzace par za hlavou kolony a návrat části úplného kondenzátu do horního patra kolony; (3) kombinace 1 a 2; a (4) odstranění horké kapaliny refluxu z kolony, ochlazení a navrácení ochlazené kapaliny do kolony. I když jsou náklady při použití povrchu kondenzátoru ve srovnání s jinými způsoby přivádění refluxu vyšší, je tento způsob na rozdíl od frakcionátoru účinný a nedojde ke ztrátě flexibility a možnosti řízení, což je nežádoucí jev uvedený v daném odkazu, který je příčinou, proč byla opuštěna parciální kondenzace. Podobně je také na straně 293 učebnice „Distillation, Principles and Design Procedures", RJ Hengstebeck (1966) zmíněno použití kondenzátoru, tj. povrchu, kde se odejímá energie, čímž dochází ke kondenzaci, umístěného uvnitř kolony.

Ve způsobu podle předkládaného vynálezu jsou však nevýhody uvedené ve způsobech podle dosavadního stavu techniky relativně snadno překonány a vyváženy výhodami uvedenými podle předkládaného vynálezu.

Vnitřní kondenzátor bude kondenzovat asi dvě třetiny proudu par, čímž se dosáhne refluxu. Velikost bubnu kondenzátoru za hlavou může být proto zmenšena o koeficient tři. Dále kondenzovaný propin nyní shromážděný v bubnu bude mít vyšší čistotu, protože výše vroucí znečišťující látky (například rozpouštědla) již zkondenzovala ve vnitřním kondenzátoru. Příklad vhodné destilační kolony je uveden na straně 206 oddíl 3, čtvrté vydání, Ullmans Encyklopädie der technischen Chemie („Dampfbeheizter Rieselaustreiber").

Protože se reflux nyní získává pomocí vnitřního kondenzátoru, kondenzovaný propin se nemusí vracet do kolony. Může se proto smísit s alkoholem, se kterým se má reagovat. V tomto výhodném provedení bude množství kapalného propinu, který je na místě

01.10.99

přítomen, velmi malé. S výhodou se kondenzovaný propin smísí s alkoholem v molárním poměru 2:1 až 1:2, výhodněji 1:1 (tj. reakční stechiometrie).

Množství kapalného (kondenzujícího) propinu se může dále snížit smísením plynného propinu s alkoholem uvnitř totálního kondenzátoru za hlavou kolony. Použití buď ochlazeného alkoholu nebo ochlazené směsi propin/alkohol nejvíce usnadní kondenzaci plynného propinu. Toto je tedy nejvýhodnější provedení podle předkládaného vynálezu. Plynný propin se tedy uvede do styku s alkoholem nebo směsí propin/alkohol ochlazenou na teplotu nejméně 10 °C pod rosným bodem propinu, například pod -35 °C, s výhodou pod -40 °C.

Zdrojem C_3-uhlovodíku pro způsob podle vynálezu může být jakákoli zařízení zpracovávající fosilní uhlík, jako jsou rafinérská zařízení. Mezi rafinérská zařízení patří zejména jednotky na krakování ethylenu; katalytické krakovací jednotky; a LPG dehydrogenační jednotky. Velmi vhodný je například dělič propan/propén u výtoku ze dna. Způsoby pro odstraňování těžších uhlovodíků (C_4, a tak dále) jsou známé a jsou popsané v EP-A-0,539,628. Tento dokument také popisuje typický způsob izolace propinu (jak je uvedeno v EP-A-0,392,601). Tedy koncentrace propinu a propadienu se může snížit pomocí selektivního vymývání nástřiku C_3-uhlovodíku rozpouštědlem. S výhodou se vymývání provádí v koloně za zvýšeného tlaku (0,2-2 MPa, s výhodou 0,6-1,2 MPa) za použití protiproudu. Typicky se proud obsahující v podstatě propan a propen (a méně než 0,2 % propinu a propadienu) odstraňuje jako přední hlavová frakce pro další použití nebo zpracování. Rozpouštědlo, které absorbuje propin a, při zvýšeném tlaku, také propadien, s výhodou zahrnuje polární organické rozpouštědlo, jako je amid, například dimethylformamid, dimethylacetamid nebo N-methylpyrrolidon, nitril, jako je acetonitril, sulfon, jako je sulfolan nebo jejich směs.

01.10.99

Propadien se selektivně odstraňuje například pomocí extrakční destilace. Extrakční destilace je dobře známý způsob, kdy se směs propinu a propadienu rozpustí v polárním organickém rozpouštědle, nebo se koupí jako roztok, a propadien se odstraní jako plyn (například stripováním) a propin zůstane rozpuštěný v rozpouštědle. Vhodnými rozpouštědly jsou stejná rozpouštědla, jako je uvedeno výše.

Propadien se může potom izomerizovat a částečně převést na propin a recyklovat. Izomerace propadienu na propin je odborníkům v této oblasti známá a může se obvykle provádět v kapalné nebo plynné fázi při teplotě v rozmezí -30 až 100 °C, s výhodou 0 až 40 °C a při tlaku 10 kPa až 10 MPa, s výhodou 100 kPa až 2 MPa, v přítomnosti izomeračního katalyzátoru, například katalyzátoru obsahujícího alkalický kov nebo oxid alkalického kovu nanesený na alumině nebo jiného izomeračního katylzátoru, jak je popsáno v Kirk-Othmer, Encyclopaedia of Chemical Technology, druhé vydání Volume Supplement (1971), str. 547-556 a v US-A-3671605.

Po selektivním odstranění propadienu se může prakticky čistý propin izolovat od zbývajícího roztoku pomocí stripování nebo odhánění lehkých podílů. Molární koncentrace získaného proudu propinu je vyšší než 80 %, s výhodou vyšší než 90 % a nejvýhodněji vyšší než 99 %. Je vhodné, aby molární poměr propinu k propadienu v proudu propinu byl vyšší než 100, s výhodou vyšší než 1000 a nejvýhodněji vyšší než 5000.

Propin se může běžně stripovat z rozpouštědla v destilační koloně pracující při tlaku v rozmezí 1 kPa až 500 kPa, teplotě u dna 120 až 230 °C a teplotě v horní části v rozmezí -25 až +35 °C. S výhodou kolona pracuje v rozmezí 10 kPa až 300 kPa, při teplotě u dna 130 až 210 °C a při teplotě u vrcholu -15 až 25 °C. Vhodně se použije kolona obsahující 6 až 20 teoretických pater. Vnitřní kondenzátor je nastaven tak, aby konden-

01.10.99

zoval 0,5 až 0,9 proudu páry, s výhodou dvě třetiny proudu páry. Pracuje při refluxu 1 až 20 m^3 za hodinu, při odebírání energie 90 až 2000 kW, například 96 až 1920 kW. Jako karbonylační katalyzátor se může ve způsobu podle předkládaného vynálezu použít jakýkoli katalyzátor, který je aktivní při karbonylaci propinu. S výhodou je to kov ze skupiny VIII, výhodněji platinový katalyzátor, vhodně palladiový katalyzátor.

Výhodné skupiny katalyzátorů jsou uvedeny v EP-A-0,186,228, EP-A-0,271,144 a EP-A-0,386,833 a zahrnují katalyzátory obsahující palladiové sloučeniny, ligand (například monodentátní nebo bidentátní fosfin) a anion slabě koordinované nebo nekoordinované kyseliny.

Mezi specifické příklady těchto katalyzátorů patří kombinace (a) octanu palladnatého, (b) trifenylfosfinu, difenyl-2-pyridylfosfinu nebo difenyl-(6-methyl-2-pyridyl)fosfinu a (c) p-toluensulfonové kyseliny, methansulfonové kyseliny nebo trifluoroctové kyseliny.

Alkoholem reagujícím při karbonylačním kroku ve způsobu podle vynálezu může být jakýkoli uhlovodík substituovaný hydroxylovou skupinou, který může, ale nemusí být dále substituovaný. Alkoholem je s výhodou alkanol obsahující až 20, výhodněji 1 až 4 atomy uhlíku. Příklady alkoholů jsou methanol, ethanol, propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol a terc.butanol. Výhodněji je alkanolem methanol, přičemž tedy vznikne jako produkt methylmethakrylát.

Oxid uhelnatý, který se reaguje v karbonylačním kroku podle způsobu podle vynálezu, může pocházet z jakéhokoli zdroje a s výhodou se použije v prakticky čisté formě. Může být přítomno minoritní množství inertů nebo vodíku, ale pokud je přítomna příliš vysoká koncentrace, je nutné proud odvzdušňovat a čistit koncový produkt a proto se snižuje celkový vý-

01.10.99

těžek způsobu podle vynálezu. Reakce mezi propinem, alkoholem a oxidem uhelnatým se s výhodou provádí při teplotě 20 až 200 °C, výhodněji 20 až 80 °C a při tlaku 500 kPa až 5 MPa. Ačkoli se může použít zvláštní rozpouštědlo, z důvodu snadnějšího čištění s výhodou není přítomno, protože alkoholový prekurzor a vznikající ester kyseliny methakrylové tvoří vhodné kapalné médium pro karbonylační reakci.

Reaktanty se obvykle vsazují do procesu podle reakční stechiometrie, tj. v ekvimolárních množstvích nehledě na recyklované proudy. Katalytický systém se vhodně přidá v koncentraci odpovídající jeho aktivitě, například pro přípravu 25 kg nebo více methylmethakrylátu gram palladia za hodinu.

Vzhled a činnost karbonylační jednotky a dalších zařízení pro zpracování je odborníkům v oblasti chemické technologie známá a není nutné ji dále vysvětlovat.

Vynález bude dále ilustrován schématy. Obr. 1 uvádí blokové schéma způsobu podle předkládaného vynálezu; kde se propin stripuje z destilační kolony vybavené vnitřním kondenzátorem, a také některými modifikacemi, které představují výhodná provedení. Obr. 2 zobrazuje blokové schéma, na kterém je zobrazeno nejvýhodnější provedení podle předkládaného vynálezu.

Na obr. 1 se typický proud rozpouštědla 1 obsahující 92,9 % hmotnostního dimethylformamidu a 7,1 % hmotnostního propinu stripuje v destilační koloně 2 pracující při rychlosti nástřiku 42 m^3 za hodinu, při refluxu 5,4 m^3 za hodinu, tlaku 120 kPa a teplotě -6,5 a 180 °C. Destilační kolona je vybavena vnitřním kondenzátorem 2a nastaveným tak, aby kondenzoval asi dvě třetiny proudu páry v hlavě (516 kW). Dno této kolony obsahuje dimethylformamid, který se odstraňuje přes potrubí 3 pro zpětné použití. Přes potrubí 4 se proud páry z hlavy přivádí k totálnímu kondenzátoru za hlavou kolony 5, kde se kondenzuje propin a shromažďuje se v bubnu hromadícím produkt 6. Pomocí

01.10.99

pumpy 7 a potrubí 8 se propin přivádí ke skladování nebo do reakční nádoby (není zakresleno). Popřípadě, jak je uvedeno v obr. 1, jsou buben 6 a/nebo potrubí 8 opatřeny vstupem alkoholu 9.

Na obr. 2 je uvedeno blokové schéma podobné schématu na obr. 1, avšak proud páry z hlavové oblasti se nyní mísí s proudem z potrubí 13 obsahujícím kondenzovaný propin (recyklovaný) ve směsi s alkoholem. Tento proud se potom odvádí pomocí potrubí 10 z bubnu 6, smísí se s alkoholem z potrubí 11 a ve výměníku tepla 12 se ochladí na -35 °C.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob přípravy esterů kyseliny methakrylové, kde se (a) propin stripuje v destilační koloně z proudu rozpouštědla obsahujícího rozpuštěný propin za získání proudu plynného propinu, který se potom kondenzuje a (b) kondenzovaný propin se nechá reagovat s oxidem uhelnatým a alkoholem v přítomnosti karbonylačního katalyzátoru, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se propin stripuje v destilační koloně, která je vybavena vnitřním kondenzátorem za dosažení parciální kondenzace pro zajištění refluxu.

2. Způsob podle nároku 1 v y z n a č u j í c í s e t í m , že se plynný propin následně kondenzuje v totálním kondenzátoru za hlavou a jímá se do zásobního bubnu, kde se mísí s alkoholem.

3. Způsob podle nároku 1 v y z n a č u j í c í s e t í m , že se plynný propin následně kondenzuje v totálním kondenzátoru za hlavou kontaktem s ochlazeným alkoholem nebo ochlazenou směsí alkoholu a propinu.

4. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 3 v y z n a č u j í c í s e t í m , že se propin stripuje z rozpouštědla v destilační koloně pracující při tlaku v rozmezí 1 kPa až 500 kPa, teplota u dna se pohybuje mezi 120 až 230 °C a teplota na vrcholu kolony se pohybuje v rozmezí -25 až +35 °C.

5. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 4 v y z n a č u j í c í s e t í m , že se propin stripuje z rozpouštědla v destilační koloně pracující při tlaku 10 kPa až 300 kPa, teplota u dna se pohybuje mezi 130 až 210 °C a teplota na vrcholu kolony se pohybuje v rozmezí -15 až +25 °C.

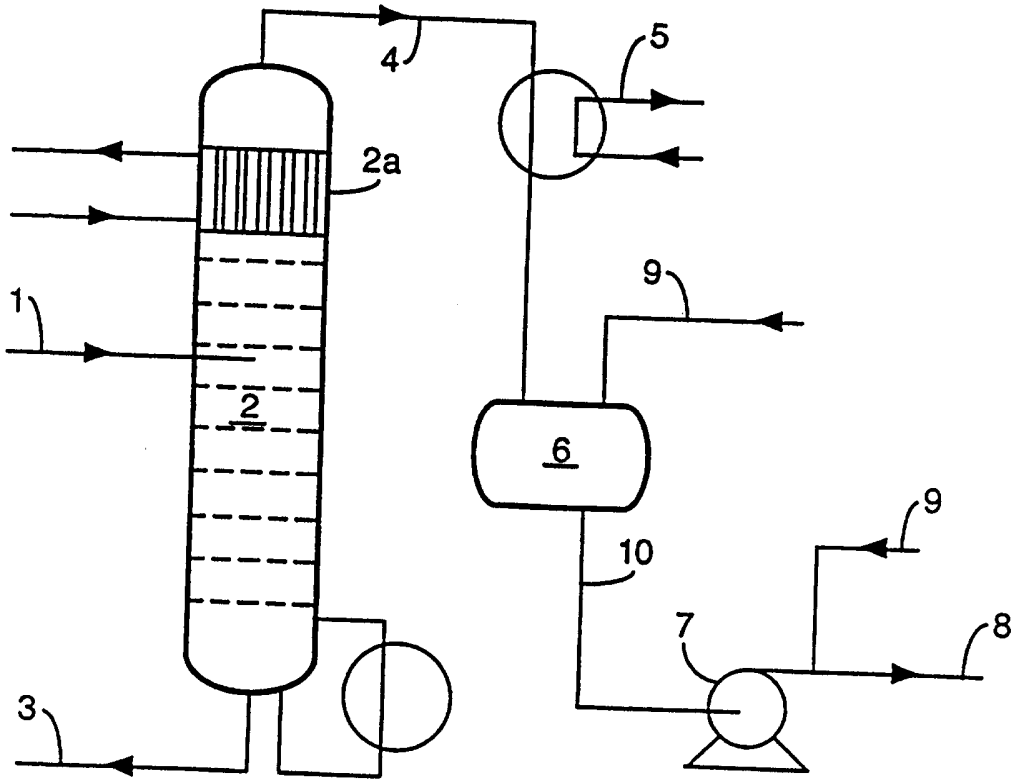
01.10.99

6. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 5 vyznačující se tím, že se propin stripuje z rozpouštědla v destilační koloně obsahující 6 až 20 teoretických pater.

7. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 6 vyznačující se tím, že vnitřní kondenzátor je nastaven tak, aby kondenzoval asi dvě třetiny proudu páry.

8. Způsob podle nároku 6 vyznačující se tím, že vnitřní kondenzátor pracuje při refluxu 1 až 20 m^3 za hodinu a odebírá se energie 90 až 2000 kW.

Obr. 1



Obr. 2

