

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

64853

Patent dodatkowy
do patentu _____

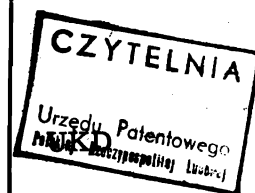
Zgłoszono: 12.VI.1967 (P 121 083)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 29. II. 1972

Kl. 12 o, 21

MKP C 07 c, 57/04



Współtwórcy wynalazku: Lidia Jakubowicz, Hanna Hauke, Zdzisław Maciejewski, Genowefa Chmura

Właściciel patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej, Blachownia Śląska (Polska)

Sposób selektywnego wydzielania kwasu akrylowego lub metakrylowego z produktów reakcji utleniania propylenu, akroleiny lub izobutyleny

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wydzielania kwasu akrylowego lub metakrylowego z produktów utlenienia propylenu, akroleiny lub izobutyleny drogą selektywnej absorpcji tych kwasów rozpuszczalnikami organicznymi z poreakcyjnej mieszaniny gazowej.

Znane są sposoby wydzielania kwasu akrylowego lub metakrylowego, polegające na tym, że mieszaninę poreakcyjną powstałą w wyniku utlenienia propylenu, akroleiny, lub izobutyleny a zawierającą kwasy, aldehydy, parę wodną oraz produkty gazowe, poddaje się kondensacji, w wyniku której otrzymuje się wodny roztwór kwasu, na przykład kwasu akrylowego otrzymanego z utlenienia propylenu lub akroleiny o stężeniu wahającym się 15—25%. Z otrzymanego kondensatu wydziela się kwas w oddzielnym procesie technologicznym, na drodze ekstrakcji.

Zarówno w procesie kondensacji wodnego roztworu kwasu akrylowego jak i w procesie ekstrakcji zachodzą pewne straty kwasu akrylowego spowodowane częściową jego polimeryzacją w czasie kondensacji oraz na skutek przebiegu procesu ekstrakcji z wydajnością poniżej 100%. Ponadto roztwory wodne kwasu akrylowego działają korodująco w czasie kondensacji na aparaturę.

Procesy ekstrakcyjne wodnych roztworów kwasu akrylowego z uwagi na dodatkowy koszt aparatury, straty produktu i stosowanego rozpuszczalnika oraz dodatkowy koszt transportu i destylacji dużych

2

ilości rozpuszczalnika wpływają na podwyższenie technicznego kosztu wytwarzania końcowego produktu.

Sposobem według wynalazku eliminuje się straty głównego produktu spowodowane przez polimeryzację oraz obniża korozję aparatury dzięki wyeliminowaniu z aparatury produkcyjnej wodnego roztworu kwasu akrylowego.

Proces selektywnego wydzielania kwasu akrylowego lub metakrylowego z produktów utlenienia propylenu lub izobutyleny zawierających przykładowo 5% objętościowych kwasu akrylowego, 2% objętościowych akroleiny, 40% objętościowych pary wodnej i resztę produktów gazowych polega na wstępnym ochłodzeniu produktów poreakcyjnych, opuszczających reaktor o temperaturze około 400°C w wymienniku ciepła do temperatury około 150°C, po czym z mieszaniny tej absorbuje się w kolumnie kwas akrylowy w rozpuszczalniku organicznym, zawierającym małe ilości hydrochinonu lub innego stabilizatora, zraszając kolumnę tym rozpuszczalnikiem i utrzymując na szczycie kolumny temperaturę do 90°C tak, aby zapewnić oddzielenie akroleiny i wody od kwasów. Woda w postaci pary wodnej wyprowadzana jest z kolumny wraz z akroleiną w strumieniu gazowym, natomiast kwas akrylowy jest całkowicie absorbowany w stosowanym rozpuszczalniku.

Mieszanina gazowo-parowa opuszczająca szczyt kolumny, zawierająca oprócz gazów i pary wodnej

akroleinę, po dalszym ochłodzeniu w kondensatorach, w których następuje wykroplenie pary wodnej i częściowo akroleiny, kierowana jest do drugiej kolumny absorpcyjnej pracującej w niskiej temperaturze rzędu 4–10°C, w której ze strumienia gazowego wymywana jest pozostała akroleina, za pomocą wody.

Z uwagi na prowadzenie tego procesu w podwyższonej temperaturze, do absorpcji kwasów z mieszaniny gazowej stosuje się rozpuszczalniki organiczne nie mieszające się względnie słabo mieszające się z wodą, o niskiej prężności pary w stosowanej temperaturze absorpcji o temperaturze wrzenia powyżej 100°C.

Stwierdzono, że dobrą zdolność absorpcji kwasów nienasyconych z mieszaniny gazowej posiadają nasycone i nienasycone alkohole, monoestry, w tym szczególnie akrylany i octany, wysokowrzące dwu- i trójestry typu ftalanów, jak również alkohole wielowodorotlenowe z kwasami tłuszczowymi, kwas olejowy, kwasy tłuszczowe, o ilości węgla powyżej C₆ w szczególności tak zwana frakcja laurynowa kwasów tłuszczowych, etery, mieszane estry, etery alkoholi wielowodorotlenowych oraz mieszaniny tych związków, przy czym najwyższą zdolność absorpcji posiadają alkohole, zwłaszcza butanol i alkohole wyższe, jak 2-etyloheksanol, n-oktanol, alkohole tłuszczowe o ilości węgla C₅–C₁₂.

Zastosowanie wysokowrzących rozpuszczalników do absorpcji pozwala na oddzielenie kwasu akrylowego z roztworu absorpcyjnego przez destylację odpędową, z pominięciem konieczności destylowania całej masy rozpuszczalnika, który jest zawracany do procesu absorpcyjnego.

Przy użyciu 2-etyloheksanolu do absorpcji maksymalne stężenie kwasu akrylowego, przy całkowitym wydzieleniu go z mieszaniny gazowo-parowej, dochodzi do 30% wagowych.

Wysokowrzące estry typu ftalanów oraz kwasy organiczne i inne związki o bardzo niskiej prężności pary wykazują słabszą zdolność absorpcji kwasów z mieszaniny gazowo-parowej. Przy użyciu tych związków, stężenie kwasu akrylowego po zajęciu całkowitego rozdziału kwasu od pary wodnej i pozostałych produktów reakcji utlenienia, dochodzi do około 3% wagowych. Aczkolwiek więc zdolność absorpcji tych związków jest słabsza, posiadają one jednak tę zaletę, że wydzielenie z nich kwasu akrylowego na drodze próżniowej destylacji odpędowej, bez kolumny destylacyjnej nie sprawia trudności ze względu na wysoką różnicę prężności par kwasu akrylowego i tych związków.

Przykład I. Do reaktora rurowego zawierającego 1 litr katalizatora kobaltowo-żelazowo-molibdenowego z zawartością 2% wag. dwutlenku teluru i 20% wag. SiO₂ wprowadza się 48,5 l/h propylenu, 351,5 l/h powietrza i 20,6 g/h wody, przy czym utlenianie prowadzono w temp. 380°C. Powstała po zakończeniu reakcji mieszaninę gazową o temperaturze 380°C zawierającą 56 g/h kwasu akrylowego, 22 g/h akroleiny, wodę technologiczną i reakcyjną, oraz gazy zawierające nieprzereagowany propylen (konwersja 70%) nieprzereagowany tlen i azot z powietrza oraz małe ilości (około 2%

objętościowych) dwutlenku i tlenku węgla, odprowadza do wymiennika ciepła, gdzie zostaje ochłodzona do temperatury 150°C, a następnie wprowadza się do dolnej części kolumny, zaopatrzonej w elektryczny płaszcz grzejny, wypełnionej pierścieniami Raschiga, zraszanej od połowy wysokości alkoholem 2-etyloheksylowym, o temperaturze pokojowej, zawierającym 0,3% wagowych hydrochinonu, utrzymując wzdłuż całej długości kolumny temperaturę 85°C przez regulację temperatury w płaszczu grzejnym.

Alkohol 2-etyloheksylowy wprowadza się do kolumny z szybkością 420 g/godz. Z dolnej części kolumny odbiera się około 470 g roztworu kwasu akrylowego w alkoholu w postaci 12%-wego roztworu. Mieszanina gazowa wolna od kwasu akrylowego odprowadzona jest ze szczytu kolumny poprzez chłodnicę, w której następuje ochłodzenie jej do temperatury pokojowej, do dolnej części kolumny absorpcyjnej zraszanej wodą o temperaturze 15°C. Otrzymuje się przy tym 20% roztwór wodny akroleiny a gazy poreakcyjne opuszczające szczyt drugiej kolumny absorpcyjnej, wyprowadza się do atmosfery.

Przykład II. Postępuje się jak w przykładzie I z tą różnicą, że kolumnę absorpcyjną kwasu akrylowego zrasza się w temperaturze 90°C kolejno ftalanem dwubutyłu, ftalanem dwu-2-etyloheksylu, adypinianem dwubutyłu, trójestrem gliceryny z kwasami tłuszczowym C₇–C₉, kwasem olejowym, przy czym rozpuszczalniki te zawierają 0,03% hydrochinonu, a szybkość zraszania kolumny jest taka, aby w ciągu godziny odebrać około 2.000 g roztworu kwasu akrylowego w postaci około 2,5%-wego roztworu. Roztwory te poddaje się destylacji odpędowej pod próżnią 10 mm Hg, z kolby C'aisena, otrzymując po oddzieleniu przedgonu po około 48 g kwasu akrylowego o stężeniu 95–98% w zależności od stosowanego rozpuszczalnika.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób selektywnego wydzielania kwasu akrylowego lub metakrylowego z produktów utleniania propylenu, akroleiny lub izobutyleny przez wymywanie kwasu za pomocą rozpuszczalników organicznych, **znamienny tym**, że gazową mieszaninę poreakcyjną zawierającą oprócz organicznych produktów reakcji również parę wodną chłodzi się wstępnie do temperatury powyżej punktu rosy składnika najwyżej wrzącego wynoszącej około 150°C, po czym z mieszaniny absorbuje się w kolumnie w temperaturze 50–90°C kwas akrylowy lub metakrylowy za pomocą nie mieszającego się z wodą lub w małym stopniu mieszającego się z wodą rozpuszczalnika organicznego wrzącego w temperaturze wyższej niż 100°C, odprowadza roztwór kwasu akrylowego lub metakrylowego w zastosowanym rozpuszczalniku, zaś nie zaabsorbowane gazowe składniki mieszaniny ewentualnie chłodzi się do temperatury pokojowej — i po wykropleniu pary wodnej poddaje w temperaturze

4—20°C absorpcji wodę w celu oddzielenia z gazów wodnego roztworu akroleiny.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalniki organiczne stosuje się nasy-

cone lub nienasycone alkohole, mono- i wieloestry, etery, kwasy nienasycone i nasycone, ketony lub mieszaniny tych rozpuszczalników.