



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 21.06.1967 (P. 121387)

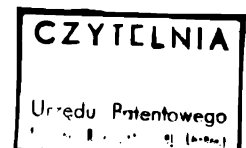
Pierwszeństwo: 22.06.1966 Francja

Zgłoszenie ogłoszono: 05.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 10.10.1975

Kl. 12o,5/01
12o,11

MKP C07c 29/28
C07c 67/06



Twórca wynalazku: Albert Bouniot

Uprawniony z patentu: Melle-Bezons S.A., Melle (Deux Sevres) (Francja)

Sposób rozdzielania metanolu i nisko wrzących estrów alifatycznych z mieszanin azeotropowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób rozdzielania metanolu nisko wrzących estrów alifatycznych z mieszanin azeotropowych.

Znany jest fakt, że pewne mieszaniny azeotropowe można rozdzielić na ich składniki przez destylację tych mieszanin w obecności pomocniczego składnika azeotropującego, tworzącego z jednym ze składników nową mieszaninę azeotropową o niższej temperaturze wrzenia niż ma wyjściową mieszanina azeotropowa i o niższej temperaturze wrzenia niż ma trzecia mieszanina azeotropowa, która może się utworzyć z pomocniczego składnika azeotropującego i drugiego składnika mieszaniny wyjściowej. Odnosnie mieszanin azeotropowych zawierających metanol i alifatyczny ester o niskiej temperaturze wrzenia, proponowano rozdzielanie składników tych mieszanin przez destylację azeotropową z chlorowanymi węglowodorami. Sposób ten jednak nie jest całkowicie zadowolający, gdyż użyte w tym celu chlorowane węglowodory tworzą z metanolem mieszaniny azeotropowe z minimum punktu wrzenia, których po ich skropleniu nie można rozdzielić przez odstanie na dwie oddzielne warstwy: warstwę metanolu i warstwę pomocniczego składnika azeotropującego. Celem spowodowania takiego odstania trzeba dolać wody, co komplikuje ten sposób rozdzielania i czyni go mniej ekonomicznym, gdyż po odstaniu otrzymuje się rozcieńczony metanol zamiast stężonego.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że w sposób pro-

2

stszy i ekonomiczniejszy można rozdzielić składniki mieszaniny metanolu i estru alifatycznego o niskiej temperaturze wrzenia, za pomocą destylacji azeotropowej, pod warunkiem przeprowadzenia destylacji w obecności pomocniczego składnika azeotropującego, zawierającego co najmniej jeden węglowódor nasycony o 4—7 atomach węgla w cząsteczce z łańcuchem prostym lub rozgałęzionym i/albo cyklicznym. Z takich węglowodorów najodpowiedniejsze są węglowodory o 5 — 7 atomach węgla, ponieważ niska temperatura wrzenia węglowodorów C₄ zmusza w praktyce do pracy pod ciśnieniem, co nie jest wygodne ani ekonomiczne.

Z powyższego łatwo zrozumieć, że do destylacji azeotropowej można stosować pojedynczy węglowódor lub ich mieszaninę, na przykład mieszaninę izomerów lub frakcję ropy naftowej.

Sposób według wynalazku stosuje się do oddzielenia metanolu od niskowrzących estrów alifatycznych, tworzących z nim mieszaninę azeotropową. Takie estry spotykamy w grupie estrów mających w sumie do 5 atomów węgla w cząsteczce, a pochodzących od alifatycznych alkoholi o C₁ — C₄, nasyconych lub nienasyconych, o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym i organicznych kwasów karboksylowych alifatycznych C₁ — C₄, nasyconych lub nienasyconych o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym, a nawet niektórych kwasów mineralnych.

W wyżej zdefiniowanej kategorii estrów można wymienić zwłaszcza octan metylu, propionian me-

tylu, izomaślan metylu, mrówczan propylu, mrówczan izopropylu, octan propylu, octan winylu, akrylan metylu, metakrylan metylu i boran metylu.

Wyżej wymienione pomocnicze czynniki azeotropujące działają w ten sposób, że tworzą z metanolem dwuskładnikową mieszaninę azeotropową z minimum punktu wrzenia lub z metanolem i e-
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
strem — trójskładnikową mieszaninę z minimum punktu wrzenia, zawierającą bardzo mało estru, przy czym w każdym z tych przypadków powstająca mieszanina azeotropowa służy w rezultacie do usunięcia metanolu z pierwotnej mieszaniny metanolu z e-
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
strem, a po kondensacji par destylatu przez zwykle oziębienie powstają dwie oddzielne fazy ciekłe, z których jedna zawiera bardzo dużo metanolu. Destylację przeprowadza się najlepiej w kolumnie destylacyjnej, z głowicy tej kolumny odbiera się fazę ciekłą bogatą w metanol. Za pomocą destylacji tej fazy oddziela się od niej pomocniczy składnik azeotropujący i ewentualnie małe ilości porwanego estru w postaci mieszaniny metanolu — pomocniczy czynnik azeotropujący i otrzymuje się czysty metanol.

Biorąc pod uwagę dany ester, zaleca się wybrać pomocniczy czynnik azeotropujący w postaci węglowodoru lub mieszaniny węglowodorów, tworzących jedynie dwuskładnikową mieszaninę azeotropową z metanolem, a nie trójskładnikową z metanolem i e-
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
strem, tak by nie otrzymać w destylacie z głowicy kolumny estru, nawet w małych ilościach. W wyborze najkorzystniejszego pomocniczego czynnika azeotropującego, można również kierować się punktem wrzenia estru. Przykładowo można podać, że do rozdzielania mieszaniny azeotropowej metanol — akrylan metylu, najlepszym pomocniczym czynnikiem azeotropującym jest cykloheksan, a dla mieszaniny azeotropowej metanol — octan metylu najlepszym jest eter naftowy.

Jeżeli wyjściowa mieszanina azeotropowa, którą poddaje się rozdzielaniu zawiera wodę, to oddziela się ją w stanie płynnym za pomocą dekantacji w dolnej części kolumny, w postaci mieszaniny azeotropowej ester — woda, którą odciąga się z kolum-
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
ny. Jeżeli wyjściowa mieszanina azeotropowa zawiera oprócz estru, substancję organiczną o temperaturze wrzenia wyższej od temperatury wrzenia estru, to ta substancja organiczna może być oddzielona od estru przez destylację w warunkach bezwodnych. Takimi substancjami organicznymi, które spotyka się zwykle w przemysłowych mieszaninach zawierających niżej wrzący ester alifatyczny i metanol, są np. kwas akrylowy, akrylan butylu, metoksypropionian metylu itp.

Wszystkie te operacje rozdzielania przeprowadza się najkorzystniej sposobem ciągłym w kolumnie lub w zespole kolumn, które zasilają się wyjściową mieszaniną azeotropową, przeznaczoną do rozdzie-
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
lenia i którą wprowadza się do kolumn w postaci fazy parowej lub fazy ciekłej. Sposób według wynalazku pozwala na zawrócenie do aparatu reakcyjnego, który produkuje wyżej wymienioną wyjściową mieszaninę azeotropową — produktu lub produktów, celem wprowadzenia ich w reakcję, lub przekształcenia ich, lub jeśli to możliwe, wy-

produkowanie na tym samym urządzeniu takiego czy innego produktu.

Podany niżej opis, w połączeniu z załączonym ry-
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
sunkiem wskazuje bez ograniczenia najlepszą metodę realizacji sposobu według wynalazku w najbardziej skomplikowanym przypadku, tzn., gdy mieszanina wyjściowa przeznaczona do rozdzielania składników zawiera wodę i ewentualnie inną substancję o wyższej temperaturze wrzenia od temperatury wrzenia estru z mieszaniny azeotropowej. Szczegóły wynikające zarówno z tekstu jak i z rysunku, stanowią oczywiście część wynalazku.

Aparat przedstawiony schematycznie na rysunku składa się z kolumny destylacyjnej, która może składać się z jednej części lub jak pokazano na
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
rysunku z dwóch oddzielnych członów 1 i 2, oddzielonych od siebie przez odstojnik 3. W aparacie na rysunku, odstojnik 3 znajduje się poza członem 1 i 2, jeśli natomiast aparat składa się z jednej kolumny destylacyjnej, to odstojnik może być utworzony z jednej półki dekantującej, która umieszczona jest w samej kolumnie na poziomie rozdzielającym strefę I od strefy II.

Człon 1 kolumny, podczas pracy, składa się z trzech stref, licząc od góry ku dołowi: A, B i C. Strefę najwyższą A zasila się węglowodorem, który jest pomocniczym czynnikiem azeotropującym metanolu i który z głowicy kolumny destylacyjnej, mieszaninę azeotropową złożoną z czynnika azeotropującego i metanolu, a która może zawierać
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
zwykle, bez powodowania specjalnych niedogodności, nieco estru, od którego metanol musi być oddzielony. Strefa środkowa B jest zasilana wyjściową mieszaniną, zawierającą metanol i ester, przez rurę 4. Strefa ta jest zasilana przez stały dopływ do niej mieszaniny azeotropowej do rozdzielania, a z drugiej strony przez stałe zawracanie na wierzchołek kolumny destylacyjnej, metanolu z odstojnika 8 przez rury 5, 6 i 7. Pary opuszczające wierzchołek strefy A przez rurę 9 skrapla się w kondensatorze 10, skąd kondensat przez rurę 11 przechodzi do odstojnika 8, gdzie rozdziela się na dwie warstwy. Dolna warstwa zawiera metanol, a górna warstwa zawiera pomocni-
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
czy czynnik azeotropujący, który zawraca się na wierzchołek strefy A przez rurę 7. Zasilanie strefy B wyjściową mieszaniną azeotropową, reguluje się utrzymywaniem odpowiedniej temperatury w strefie B, tzn. istotnie temperatury wrzenia mieszaniny azeotropowej metanol-ester, za pomocą zawracania metanolu z odstojnika 8.

Strefa B służy do uniemożliwienia wodzie ze strefy C przedostać się do strefy A i przedostania się pomocniczego czynnika azeotropującego ze strefy A do strefy C, gdyż z tej ostatniej mógłby czynnik ten przedostać się do członu 2 kolumny, gdzie byłoby trudne, a nawet niemożliwe oddzielenie go od estru.

Strefa C, znajdująca się poniżej punktu zasilania 4, służy do destylacji wyjściowej mieszaniny, aby umożliwić dekantację na gorąco w odstojniku 3, gdzie zbiera się mieszanina azeotropowa woda — ester.

W członie 2 kolumny następuje całkowicie roz-

dzielenie wody i metanolu z górnej organicznej warstwy z odstojuka 3. Warstwę tę wprowadza się do górnej części członu 2 przez rurę 12. Pary z głowicy kolumny 2, rurę 13 przechodzą do dolnej części strefy C. Ester opuszcza kolumnę 2 przez rurę 14. Można go zbierać w takim stanie w jakim opuszcza kolumnę, lub jeśli jest zmieszany z innymi składnikami, od których się go chce oddzielić, poddaje się go destylacji w kolumnie 15, która oddziela jeden ze składników na szczycie odpływem 16, a drugi składnik odpływem 17.

Ewentualnie dodatkowa kolumna 18 służy do całkowitego oddzielenia estru i metanolu z dolnej wodnej warstwy odstojuka 3. Warstwa ta dostaje się rurą 19 do kolumny 18. Ester i metanol przesyła się rurą 20 do dolnej części strefy C, woda zaś uchodzi odpływem 21.

Odstojnik 8 najlepiej jest wychładzać do temperatury otoczenia tj. 20 — 25°C lub do temperatury nieco wyższej lub nieco niższej, tak by zapewnić wydatną dekantację metanolu w postaci warstwy dolnej. Im niższa jest temperatura tego odstojuka, tym mniej pomocniczego czynnika azeotropującego znajduje się w metanolu dolnej warstwy. Możliwe jest oziębienie w odstojuku 8, tylko części destylatu ze szczytu kolumny 1, z której ma być oddzielona dolna warstwa, wówczas odprowadza się ją rurami 5 i 24, natomiast pozostała część destylatu rurą 22 zawraca się do kolumny 1.

Ewentualnie dodatkowa kolumna 23 służy do całkowitego oddzielenia pomocniczego czynnika azeotropującego i ewentualnie estru tej dolnej warstwy metanolowej z odstojuka 8, która przedostaje się do kolumny 23 rurami 5 i 24. Pomocniczy czynnik azeotropujący i ewentualnie ester destylują ze szczytu przez rurę 25, przy czym pomocniczy czynnik azeotropujący przechodzi w postaci mieszaniny azeotropowej z metanolem. Reszta metanolu jest odbierana w czystym stanie od dołu kolumny odpływem 26. Pary ze szczytu kolumny 23 wprowadza się do kolumny 1 w dolnej części strefy A, która także otrzymuje, jak to powiedziano wyżej, pary ze szczytu kolumny 2 i kolumny 18, przy czym kolumna 1 jest częścią aparatury, która wymaga największej ciepła.

Jeśli ester znajdujący się w wyjściowej mieszaninie azeotropowej, przeznaczonej do rozdzielania, jest skłonny do polimeryzacji np. akrylan metylu to poleca się wprowadzanie do instalacji czynnika stabilizującego np. hydrochinonu w roztworze metanolem lub też innego tradycyjnego stabilizatora. Najlepiej wprowadzić stabilizator do głowicy kolumny 1, przez rurę 27, wchodzącą do rury 11 i do głowicy kolumny 15 rurą 28.

Według wynalazku dla skuteczniejszego uniknięcia niepożądanych reakcji polimeryzacyjnych w przypadku nienasyconego estru skłonnego do polimeryzacji, zwłaszcza octanu winylu, akrylanu metylu lub metakrylanu metylu, korzystne jest wprowadzenie, zwłaszcza sposobem ciągłym, małej ilości rozpuszczalnej w wodzie soli miedzi w postaci wodnego roztworu, do wyższej części podstawowego członu głównej kolumny, gdzie destyluje się wyjściową mieszaninę przeznaczoną do

rozdzielenia na składniki tj. w strefie C kolumny 1.

W tej strefie C i w niżej położonym odstojuku 3 znajduje się gorąca wodnista ciecz, nasycona estrem skłonnym do polimeryzacji i nie zawierającym stabilizatora, ponieważ stabilizatory organiczne np. hydrochinon wprowadzone na wierzchołek tej kolumny są ekstrahowane z fazy wodnej przez fazę organiczną.

Korzystnie jest regulować wprowadzanie wodnego roztworu soli miedzi do wyższej strefy kolumny C w ten sposób, aby wodna warstwa tj. dolna, którą odbiera się z odstojuka 3 rurą 19, zawierała 0,035—2%, a najlepiej około 0,3% wagi miedzi.

W tym celu korzystnie stosuje się sól miedzi i kwasu organicznego, na przykład octan miedziowy, 2-etylo-heksanian lub akrylan miedziowy lub stałą, nie utleniającą sól miedzi i kwasu mineralnego, na przykład chlorek miedziawy, chlorek miedziowy lub siarczan miedziowy.

Stwierdzono, że celem jeszcze bardziej skutecznego uniknięcia niepożądanego zjawiska polimeryzacji, korzystne jest wprowadzenie, najlepiej w sposób ciągły, również małej ilości rozpuszczalnej w wodzie soli miedzi w postaci wodnego roztworu do wyższej części kolumny 2, w której przeprowadza się destylację organicznej warstwy (górnej warstwy), odbieranej z odstojuka 3 rurą 12.

W istocie, sól miedzi, którą wprowadza się do strefy C jest ekstrahowana z niższej warstwy, którą odbiera się z odstojuka 3 rurą 19 i wobec tego nie przechodzi ona ani do kolumny 2, ani do następnej kolumny 15. Ponieważ u dołu kolumn 2 i 15 panuje względnie wysoka temperatura, hydrochinon lub inny organiczny stabilizator nie jest dostatecznie skuteczny, by przeszkodzić reakcjom polimeryzacji.

Korzystne jest wprowadzanie soli miedzi w postaci wodnego roztworu do wyższej części kolumny 2 regulować w taki sposób, by cieka mieszanina u podstawy tej kolumny zawierała 0,03—0,18%, a korzystnie około 0,06% wagowo miedzi.

Jako dodatku stabilizującego korzystne jest używać soli miedzi i kwasu organicznego, na przykład octanu miedziowego, 2-etylo-heksanianu miedziowego lub akrylanu miedziowego.

Wymiary różnych elementów urządzenia zależą oczywiście, od składu mieszaniny wyjściowej przeznaczonej do rozdzielania i od natury zastosowanego pomocniczego czynnika azeotropującego.

Przykład I. Sposób rozdzielania, według wynalazku, zastosowano do mieszanin zawierających metanol i akrylan metylu. Metanol i akrylan metylu tworzą jednorodną mieszaninę azeotropową o minimalnym punkcie wrzenia 62,5°C. Cykloheksan, który z metanolem tworzy dwuskładnikową mieszaninę azeotropową destylującą w temperaturze 55°C okazał się w użyciu jako szczególnie korzystny czynnik azeotropujący dla metanolu w tym przypadku, ale można także stosować z powodzeniem i inne węglowodory, należące do specjalnej grupy, które wymieniono niżej.

Gdy wyjściowa mieszanina do rozdzielania za-

wiera wodę, to woda tworzy z akrylanem metylu dekantującą się mieszaninę azeotropową o punkcie wrzenia 70°C.

Przemysłowe mieszaniny na bazie metanolu i akrylanu metylu, z których można rozdzielić składniki, zgodnie z wynalazkiem, pochodzą zwłaszcza z estryfikacji kwasu akrylowego metanolem, z przeestryfikowania akrylanu metylu etanolem, butanolem, izobutanolem lub glikolem etylenowym, z przemiany kwasu metoksypropionowego na akrylan metylu i metanol lub na mieszaninę kwasu akrylowego, metanolu i akrylanu metylowego, z konwersji alkoholem kwasu metoksypropionowego na ester akrylowy tego alkoholu lub z hydrolizy akrylanu metylowego.

Przykład II. Jako przykład szczególny sposobu według wynalazku podano sposób rozdzielania mieszaniny pochodzącej z przemiany kwasu metoksypropionowego na akrylan metylu i metanol, zawierającej w przybliżeniu wagowo:

40% akrylanu metylu,
40% metanolu,
10% metoksypropionianu metylu,
10% wody

Tę mieszaninę wprowadza się w sposób ciągły do aparatury wyżej opisanej, gdzie postępuje się z nią tak jak to opisano, wprowadzając hydrochinon w roztworze alkoholu metylowego rurami 27 i 28. Tablica I podaje dla różnych węglowodorów azeotropujących, zużycie pary częściowe i całkowite na 1 kg akrylanu metylu.

Ilość teoretycznych pól w różnych elementach destylacyjnych podaje tablica II.

Z danych przedstawionych na obu tablicach, wynika, że z pięciu pomocniczych czynników azeotropujących, w przypadku akrylanu metylu, najkorzystniejszy jest cykloheksan.

Możliwe jest zawrócenie bezpośrednio do reaktora, wytwarzającego mieszaninę, która ma być poddana rozdzielaniu (tego reaktora nie pokazano na rysunku) całość lub części dolnej warstwy niższej z odстойnika 8 (surowy metanol) bez przepuszczania jej przez kolumnę 23. Ostatecznie można nie używać tej kolumny. Metylo-metoksypropionian odbierany z dolnej części kolumny 15, zwraca się także do reaktora.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób rozdzielania metanolu i niskowrzącego estru z mieszaniny azeotropowej złożonej z azeotropu metanol-ester alifatyczny o niskiej temperaturze wrzenia i ewentualnie i/lub z substancji organicznej o wyższej temperaturze wrzenia, przez destylację azeotropową w obecności co najmniej jednego węglowodoru o 4—7 atomach węgla, **znamienny tym**, że węglowodor wprowadza się do górnej strefy kolumny destylacyjnej, do strefy środkowej wprowadza się traktowane mieszaniną, ze strefy dolnej obiera się ester ewentualnie zmieszany z wodą i/lub z substancją organiczną, ester poddaje się ewentualnie dekantacji i/lub dodatkowej destylacji, ze strefy górnej odprowadza się pary złożone z węglowodoru i metanolu, skrapla się te pary, następnie oddziela się węglowodor od metanolu przez dekantację, przeprowadza się węglowodor do górnej strefy

Tablica I

Czynnik azeotropujący	Zużycie pary (kg) na 1 kg akrylanu				
	Człon 2	Kolumna 23	Kolumna 18	Kolumna 15	Razem
Eter naftowy	3,50	0,15	0,10	0,30	4,35
n-Heksan	1,55	0,17	0,10	0,30	2,40
Cykloheksan	0,95	0,12	0,10	0,30	1,77
n-Heptan	1,11	0,20	0,10	0,30	1,71
Metylo-cykloheksan	0,84	0,32	0,10	0,30	1,56

Tablica II

Czynnik azeotropujący	Elementy		Urządzenia		
	Człon 1	Kolumna 2	Kolumna 23	Kolumna 18	Kolumna 15
Eter naftowy	20	5	5	5	6
n-Heksan	20	6	7	5	6
Cykloheksan	25	8	10	5	6
n-Heptan	35	7	15	5	6
Metylo-cykloheksan	40	10	20	5	6

kolumny, a metanol do strefy środkowej kolumny w takiej ilości, że ilość azeotropu metanol-ester przeszkadza węglowodorowi zejść do dolnej strefy a ewentualnie obecnej wodzie wznieść się do górnej strefy.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w przypadku mieszaniny zawierającej wodę, z dolnej części kolumny destylacyjnej odciąga się mieszaninę azeotropową złożoną z wody i estru, dekantuje się następnie tę mieszaninę azeotropową na gorąco, oddziela się od siebie jej części składowe, warstwę wodną poddaje destylacji, aby odzyskać zawarty w niej metanol oraz zawarty w niej ester i warstwę estrową poddaje się destylacji, aby oddzielić zawartą w niej wodę i metanol od estru.

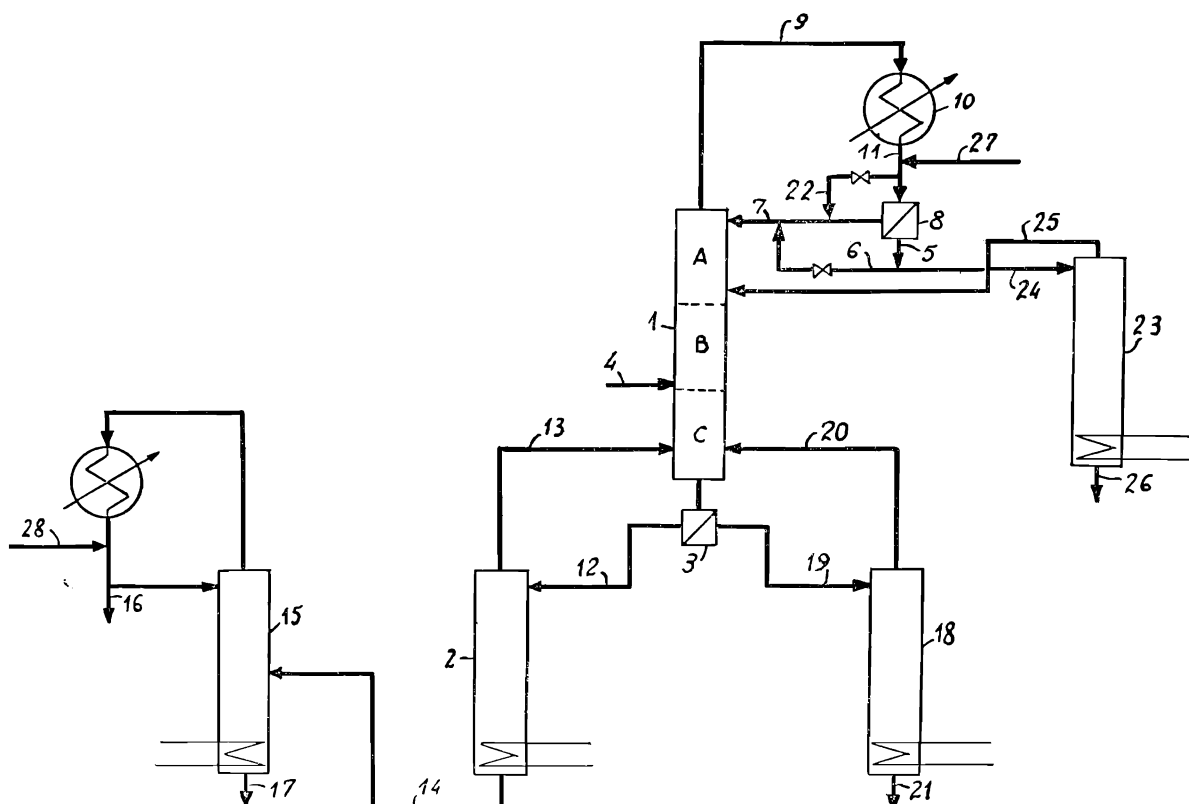
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako mieszaninę azeotropową stosuje się miesza-

ninę złożoną z metanolu i estru o całkowitej liczbie atomów węgla dochodzącej do 5 atomów węgla w cząsteczce, z alkoholu alifatycznego o ilości atomów węgla 1—4 i alifatycznego kwasu karboksylowego o ilości atomów węgla 4—1 lub kwasu nieorganicznego.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przy użyciu mieszaniny azeotropowej złożonej z metanolu i estru nienasyconego ulegającego polimeryzacji dodaje się prosty środek stabilizujący zapobiegający polimeryzacji estru.

5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że w przypadku gdy mieszanina wyjściowa poddawana obróbce zawiera substancję organiczną wykazującą punkt wrzenia wyższy od punktu wrzenia niskowrzącego estru alifatycznego, z powstałej pozostałości po oddzieleniu metanolu, wydziela się ester niskowrzący na drodze destylacji.





CZYMILNIA
Urzedu Patentowego
1. 11. 19...