



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

214895
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 57/04

- (22) Přihlášeno 11 07 78
(21) (PV 4642-78)
(32) (31) (33) Právo přednosti od 22 07 77
(87989, 87990 a 87991) Japonsko
(40) Zveřejněno 15 09 81
(45) Vydáno 15 10 84

- (72)
Autor vynálezu MASUKO TATSUO, FUKAYA SHIGEO, YOKKAICHI, MASAOKA KAZUHIKO,
ICHISHI, TAKEUCHI YASUO, UCHIDA TOSHI, YOKKAICHI (Japonsko)
(73)
Majitel patentu MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, TOKIO (Japonsko)

(54) Způsob oddělování kyseliny methakrylové

1

Kyselina methakrylová se odděluje a získává ze směsi esterifikovaných produktů obsahujících vodu, methanol, kyselinu methakrylovou, pomocí destilace směsi k odebrání v podstatě veškeré kyseliny methakrylové z paty kolony a k oddestilování v podstatě veškeré vody, methanolu a methylmethakrylátu z hlavy kolony.

2

Vynález se týká provozně praktikovatelného způsobu oddělování kyseliny methakrylové ze směsi esterifikovaných produktů.

Zejména se vynález týká oddělování kyseliny methakrylové z esterifikační směsi obsahující vodu, methanol, kyselinu methakrylovou a methylmethakrylát pomocí destilace. Zvláště je vynález zaměřen na získávání methylmethakrylátu o vysoké čistotě.

Esterifikace kyseliny methakrylové methanolem je rovnovážná reakce a výsledný esterifikační produkt je směsí obsahující vodu, methanol, methakrylovou kyselinu a methylmethakrylát. Je dobře známo, že požadovaný produkt methylmethakrylát může být oddělen a získán z esterifikačních produktů obvyklými prostředky, jako je destilace nebo extrakce. Tyto známé postupy oddělování methylmethakrylátu obvyklým destilačním postupem mají tu nevýhodu, že ze čtyř složek esterifikační směsi tvoří kombinace methylmethakrylátu a vody, methylmethakrylátu a methanolu a kyseliny methakrylové a vody azeotropické směsi.

Postupy dosud používané pro oddělování methylmethakrylátu konvenčními extrakčními operacemi zahrnují extrakci produktů esterifikace vodou, vodným roztokem soli nebo směsí vody a organického rozpouštědla, čímž se vytvoří organická fáze obsahující methylmethakrylát a vodná fáze obsahující methanol. Při těchto známých postupech se velká část kyseliny methakrylové převede do vodné fáze, z které by měla být rozpouštěná kyselina methakrylová znovu získána. Je však obtížné získat kyselinu methakrylovou přítomnou ve zředěném vodném roztoku.

Dokonce i když se odpustí vodná vrstva, vyžaduje se destruktivní detoxikace kyseliny methakrylové nákladnými biologickými postupy.

Je tedy vysoce žádoucí, aby byla kyselina methakrylová oddělena a odstraněna z esterifikačních produktů před izolací methylmethakrylátu.

Cílem tohoto vynálezu je vytvoření ekonomicky výhodného postupu oddělování kyseliny methakrylové od směsi esterifikovaných produktů obsahujících vodu, methanol, methakrylovou kyselinu a methylmethakrylát, při vysoké účinnosti a selektivitě.

Tohoto a dalších cílů vynálezu, jak je zřejmé z následujícího popisu, se dosáhne způsobem podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se směs obsahující vodu, methanol, kyselinu methakrylovou a methylmethakrylát destiluje v první destilační koloně tak, že se odstraní voda, methanol a methylmethakrylát jako horní produkt destilace, přičemž methylmethakrylát je přítomen v množství dostatečném pro vytvoření azeotropických směsí s vodou a methanolem a pro odstranění veškeré vody v horním produktu destilace, extraktivně se destiluje tento horní produkt destilace s vodou v druhé destilační koloně tak, že v podstatě veškerý

methylmethakrylát v tomto horním produktu se oddestiluje z této druhé destilační kolony jako vodný azeotrop a v podstatě všechny methanol v uvedeném horním produktu destilace se odebere ze spodku druhé kolony, a pak se oddělí methylmethakrylát z uvedeného vodného azeotropu, nebo se horní produkt destilace extrahuje alifatickým nasyceným uhlovodíkem s 9 až 17 atomy uhlíku tak, že se methylmethakrylát rozpustí do uvedeného alifatického uhlovodíku s 9 až 17 atomy uhlíku, přičemž se vytvoří vodná fáze, která obsahuje methanol, a methylmethakrylát se oddělí od alifatického nasyceného uhlovodíku s 9 až 17 atomy uhlíku, a methakrylová kyselina se odebere ze spodku první destilační kolony.

Dále je způsob podle vynálezu popsán podrobně.

Když se směs obsahující vodu, methanol, kyselinu methakrylovou a methylmethakrylát podrobí destilaci podle tohoto vynálezu k oddestilování v podstatě veškeré vody, methanolu a methylmethakrylátu z hlavy kolony a k odebrání v podstatě veškeré methakrylové kyseliny z paty kolony, je třeba aby směs obsahovala dostatečné množství methylmethakrylátu k vyvolání oddestilování v podstatě veškeré vody v směsi z hlavy kolony jako azeotropu s methylmethakrylátem.

Jestliže množství methylmethakrylátu ve směsi není dostatečné k oddestilování v podstatě veškeré vody ve formě azeotropu s methylmethakrylátem, kyselina methakrylová se také oddestiluje ve formě azeotropu s vodou z hlavy kolony tak, že destilát obsahuje nežádanou kyselinu methakrylovou.

Pro daná množství vody a methanolu může být kalkulováno množství methylmethakrylátu požadované k oddestilování v podstatě veškeré vody ve směsi jako azeotropu s methylmethakrylátem z hlavy kolony v základě na složení azeotropních směsí voda-methylmethakrylát a methanol-methylmethakrylát za provozního tlaku. Poněvadž methylmethakrylát tvoří azeotropní směs s methanolem stejně jako s vodou, měl by být methylmethakrylát přítomen ve směsi v množství dostatečném k oddestilování v podstatě veškeré vody a methanolu ve směsi z hlavy kolony jako jejich odpovídajících azeotropů s methylmethakrylátem.

Jestliže je množství methylmethakrylátu nedostatečné, může se tento přivádět vracemím organické fáze destilátu z hlavy kolony do destilační kolony. V takovýchto případech se refluxní poměr mění se složením směsi, která se má destilovat, které je závislé na podmínkách esterifikace. Obvykle je refluxní poměr v rozmezí od 0 až 0,5 a výhodně od 0,1 do 0,5.

Destilace se může provádět v obvyklé destilační koloně známým způsobem. Obvykle je destilační kolona v provozu při atmosférickém nebo sníženém tlaku. Aby se předešlo polymeraci kyseliny methakrylové a me-

thylmethakrylátu, je žádoucí, aby kolona pracovala při nižší teplotě za sníženého tlaku.

Když se destilace provádí výše popsaným způsobem, v podstatě veškerá kyselina methakrylová se oddělí jako spodní podíly, které jsou v podstatě prosté jiných složek. Kyselina methakrylová se také strhává do par z hlavy kolony v množství ekvivalentním napětí par při teplotě hlavy kolony, ale toto množství je zanedbatelně malé ve srovnání s celkovým množstvím kyseliny methakrylové.

Kyselina methakrylová takto oddělená jako spodní podíl se získá a je-li třeba, vyčistí. Pak může být recyklována do esterifikačního postupu.

Destilát z hlavy kolony obsahující vodu, methanol a methylmethakrylát je v podstatě prost methakrylové kyseliny. Z tohoto destilátu může být izolován methylmethakrylát pomocí rozpouštědlové extrakce nebo destilace.

Při jednom provedení tohoto vynálezu destilát z hlavy kolony (první destilační kolony), který obsahuje vodu, methanol a methylmethakrylát a který je v podstatě prost methakrylové kyseliny, pak prochází do druhé destilační kolony, kde se podrobí extrakční destilaci za použití vody jako rozpouštědla.

Použitá druhá destilační kolona může být také vybrána z obvyklých destilačních kolon. Destilace v koloně se obvykle provádí při atmosférickém nebo sníženém tlaku. Voda jako rozpouštědlo by měla být dávkována do druhé kolony v množství dostatečném k získání minimálního poměru rozpouštědla. Výhodně je poměr rozpouštědla až trojnásobný k minimálnímu poměru rozpouštědla.

Oddělování methylmethakrylátu od methanolu je efektivnější, když vzrůstá množství vody. Ačkoli použití příliš velkého množství vody není provozně praktické, poněvadž je třeba mnoho tepla pro následující oddělení methanolu z proudů z paty kolony obsahující vodný methanol, pomocí destilace. Teplota vody přiváděné jako rozpouštědlo se může měnit v závislosti na tlaku. V případě destilace při atmosférickém tlaku se voda obvykle přivádí při teplotě 60 až 100 °C, výhodně 70 až 83 °C.

Jestliže destilát z hlavy první kolony obsahuje příliš velké množství methanolu, je třeba proporcionálně velké množství rozpouštědla k oddělení methanolu od methylmethakrylátu a to je ekonomicky nevýhodné. Tudíž množství methanolu v dávkovaném proudě je výhodně až dva moly na mol methylmethakrylátu.

Výše popsanou extrakční destilací může být oddestilován v podstatě všechen methylmethakrylát ve formě azeotropu s vodou z hlavy druhé destilační kolony, zatímco v podstatě všechen methanol může být odebrán jako vodný roztok z paty druhé destilační kolony.

Destilát z druhé destilační kolony, který

obsahuje v podstatě methylmethakrylát a vodu, se pak ochladí a prochází do dekantéru, kde se methylmethakrylát oddělí od vody. Takto získaný methylmethakrylát se může rektifikovat tak, že se získá methylmethakrylát o zvlášť vysoké čistotě. Vodná fáze získaná při těchto postupech může být recyklována do druhé destilační kolony jako část rozpouštědla.

Při dalším provedení tohoto vynálezu destilát z hlavy kolony, který obsahuje methylmethakrylát, vodu a methanol a který je v podstatě prost kyseliny methakrylové, se pak podrobí extrakci s vodou a organickým rozpouštědlem, které je špatně rozpustné ve vodě.

Zde použité organické rozpouštědlo potřebuje vytvořit vysokou rozpustnost methylmethakrylátu a malou nebo žádnou rozpustnost vody a methanolu. Představitelem takovýchto organických rozpouštědel jsou nerozvětvené nebo cyklické uhlovodíky. Z těchto uhlovodíků jsou výhodné a obecně se používají alifatické nasycené uhlovodíky, které mají 9 až 17 uhlíkových atomů, jako je nonan, dekan, undekan, tetradekan, hexadekan a tak dále.

Při jednom provedení extrakční úpravy podle způsobu tohoto vynálezu se dávkuje destilát z destilačního stupně do extrakční kolony a současně se také dávkuje voda a ve vodě obtížně rozpustný uhlovodík jako rozpouštědla do kolony a uvedou se do styku s destilátem. Je třeba použít protiproudé extrakce, při které se dvě nemísitelná rozpouštědla nechají proudit v protisměrech při dokonalém styku. Při tomto způsobu v podstatě všechny methylmethakrylát převedeny do organické fáze může být oddělen od v podstatě veškerého methanolu ve vodné fázi.

Alternativně se destilát dávkuje do první extrakční kolony, kde se uvede do styku s vodou k převedení většiny methanolu do vodné fáze.

Po oddělení od organické fáze obsahující většinu methakrylátu se pak uvede vodná fáze do styku s ve vodě obtížně rozpustným uhlovodíkem v druhé extrakční koloně, aby se extrahovalo a získalo zbývající malé množství methylmethakrylátu, které bylo převedeno do vodné fáze.

Množství rozpouštědel by mělo být větší, než je minimální poměr rozpouštědla.

Organická fáze vycházející z extrakčního stupně může být rektifikována, aby se získal methylmethakrylát o zvlášť vysoké čistotě.

Takto, v soulase s postupem tohoto vynálezu, se může oddělit methakrylová kyselina nebo methylmethakrylát jednoduchým a ekonomicky výhodným postupem z kapalně směsi obsahující vodu, methanol, methakrylovou kyselinu a methylmethakrylát.

Po obecném popsání tohoto vynálezu se úplnější porozumění získá odkazem na některé příklady, které jsou zde uvedeny pou-

ze pro znázornění a nijak neomezuji vynález.

Příklad 1

Kapalný nástřík (při 38 °C) o složení, které je popsáno v následující tabulce 1, se přiváděl k 12. patru 24patrové destilační kolony Oldershaw-typu o vnitřním průměru 32 milimetrů, která pracovala při tlaku v hlavě kolony 15,39 kPa a teplotě v patě kolony

110 °C a teplotě v hlavě kolony 37 °C. (Kolony Oldershaw typu jsou skleněné destilační kolony s perforovanými dny. 24patrová kolona má 24 takovýchto perforovaných den.) Po ochlazení se destilát rozdělil do dvou vrstev. Organická vrstva destilátu byla vracena při refluxním poměru 0,1. Složení výsledné kapaliny z paty kolony a z hlavy kolony za těchto podmínek jsou také popsána v následující tabulce 1.

Tabulka 1

	kapalný nástřík ($\frac{\text{g/h}}{\text{hmot. \%}}$)	podíly z hlavy kolony ($\frac{\text{g/h}}{\text{hmot. \%}}$)	podíly z paty kolony ($\frac{\text{g/h}}{\text{hmot. \%}}$)
methylo-	115,9	114,7	1,2
methakrylát	68,26	72,23	10,90
voda	20,9	20,4	0,5
	12,30	12,85	4,55
methanol	23,7	23,5	0,2
	13,96	14,80	1,82
methakrylová	9,3	0,2	9,1
kyselina	5,48	0,12	82,73
Celkem	169,8	158,8	11,0
	100,00	100,00	100,00

Příklad 2

Kapalný nástřík o stejném složení, jaké bylo popsáno v příkladu 1, byl destilován stejným způsobem jako kapalný nástřík v příkladu 1 v první destilační koloně.

Destilát opouštějící horní konec první destilační kolony byl pak veden do 55patrové destilační kolony Oldershaw typu o vnitřním průměru 32 mm (druhá destilační kolona). Tato kolona pracovala při teplotě paty

kolony 94 °C a při teplotě hlavy kolony 87 °C za atmosférického tlaku 0,1 MPa, přičemž voda byla přiváděna při teplotě 82 °C jako rozpouštědlo do blízkosti vrcholu kolony o rychlosti proudění 305 g/h. Po ochlazení se destilát rozdělil do dvou vrstev a vodná vrstva byla recyklována do druhé destilační kolony jako část rozpouštědla. Složení kapaliny z paty kolony a výtoku z hlavy kolony za těchto podmínek je také začleněno do následující tabulky 2.

Tabulka 2

	nástřík. směs ($\frac{\text{g/h}}{\text{hmot. \%}}$)	první destilační kolona podíly z paty kolony ($\frac{\text{g/h}}{\text{hmot. \%}}$)	podíly z hlavy kolony (nástřík 2. kol.) ($\frac{\text{g/h}}{\text{hmot. \%}}$)
methylo-	115,9	1,2	114,7
methakrylát	68,26	10,90	72,23
voda	20,9	0,5	20,4
	12,30	4,55	12,85
methanol	23,7	0,2	23,5
	13,96	1,82	14,80
methakrylová	9,3	9,1	0,2
kyselina	5,48	82,73	0,12
Celkem	169,8	11,0	158,8
	100,00	100,00	100,00

	druhá destilační kolona	
	podíly z paty kolony ($\frac{\text{g/h}}{\text{hmot. \%}}$)	organická fáze podílů z hlavy kolony ($\frac{\text{g/h}}{\text{hmot. \%}}$)
methyl-methakrylát	—	114,7
voda	292,9	98,71
	92,52	1,5
methanol	23,5	1,29
	14,80	—
methakrylová kyselina	0,2	—
	0,06	—
Celkem	316,6	116,2
	100,00	100,00

Příklad 3

Kapalný nástřík o stejném složení, jak bylo popsáno v příkladu 1, byl destilován stejným způsobem jako v příkladu 1 v destilační koloně. Destilát z hlavy kolony opouštějící destilační kolonu byl přiváděn do náplňové extrakční kolony o vnitřním průměru 36,25 mm v místě, které bylo 1 m pod horním povrchem náplně. Extrakční kolona by-

la naplněna keramickými Rashigovými kroužky 8×8 mm do výšky 5 m.

Během extrakce byla přiváděna voda jako rozpouštědlo blízko vrcholu kolony v množství 158,8 g/h, zatímco další rozpouštědlo, undekan, bylo dávkováno v bodě u paty kolony v množství 158,8 g/h. Složení organické a vodné fáze získaná za těchto extrakčních podmínek jsou začleněna do následující tabulky 3.

Tabulka 3

	nástřík. směs ($\frac{\text{g/h}}{\text{hmot. \%}}$)	destilační kolona podíly z paty kolony ($\frac{\text{g/h}}{\text{hmot. \%}}$)	podíly z hlavy kolony ($\frac{\text{g/h}}{\text{hmot. \%}}$)
methyl-methakrylát	115,9	1,2	114,7
	(68,26)	(10,90)	(72,23)
voda	20,9	0,5	20,4
	(12,30)	(4,55)	(12,85)
methanol	23,7	0,2	23,5
	(13,96)	(1,82)	(14,80)
methakrylová kyselina	9,3	9,1	0,2
	(5,48)	(82,73)	(0,12)
undekan	—	—	—
Celkem	169,8	11,0	158,8
	(100,00)	(100,00)	(100,00)

	extrakční kolona	
	vodní fáze ($\frac{\text{g/h}}{\text{hmot. \%}}$)	organická fáze ($\frac{\text{g/h}}{\text{hmot. \%}}$)
methyl-methakrylát	0,6	114,1
	0,30	41,34
voda	177,2	2,0
	88,42	0,72
methanol	22,4	1,1
	11,18	0,40
methakrylová kyselina	0,2	—
	0,10	158,8
undekan	—	57,54
Celkem	200,4	276
	100,00	100,00

Nyní, když byl zcela popsán vynález, je zřejmé každému odborníku v oboru, že může být provedeno mnoho změn a modifikací

bez odchýlení se od předmětu vynálezu, jak je zde uvedeno.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob oddělování kyseliny methakrylové od směsi obsahující vodu, methanol, kyselinu methakrylovou a methylemethakrylát vyznačený tím, že se tato směs destiluje v první destilační koloně tak, že se odstraní voda, methanol a methylemethakrylát jako horní produkt destilace, přičemž methylemethakrylát je přítomen v množství dostatečném pro vytvoření azeotropických směsí s vodou a methanolem a pro odstranění veškeré vody v horním produktu destilace, extraktivně se destiluje tento horní produkt destilace s vodou v druhé destilační koloně tak, že v podstatě veškerý methylemethakrylát v tomto horním produktu se oddestiluje z této druhé

destilační kolony jako vodný azeotrop a v podstatě všechen methanol v uvedeném horním produktu destilace se odebere ze spodku druhé kolony, a pak se oddělí methylemethakrylát z uvedeného vodného azeotropu, nebo se horní produkt destilace extrahuje alifatickým nasyceným uhlovodíkem s 9 až 17 atomy uhlíku tak, že se methylemethakrylát rozpustí do uvedeného alifatického uhlovodíku s 9 až 17 atomy uhlíku, přičemž se vytvoří vodná fáze, která obsahuje methanol, a methylemethakrylát se oddělí od alifatického nasyceného uhlovodíku s 9 až 17 atomy uhlíku, a methakrylová kyselina se odebere ze spodku první destilační kolony.