

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

2001 - 271

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **21.07.1999**
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **22.07.1998**
(31) Číslo prioritní přihlášky: **1998/19833049**
(33) Země priority: **DE**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **13.06.2001**
(Věstník č. 6/2001)
(86) PCT číslo: **PCT/EP99/05204**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO00/05188**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 07 C 51/43

C 07 C 57/07

(71) Přihlašovatel:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT, Ludwigshafen, DE;

(72) Původce:

Eck Bernd, Viernheim, DE;
Heilek Jörg, Bammental, DE;
Schliephake Volker, Schifferstadt, DE;
Proll Theo, Bad Dürkheim, DE;
Bröllos Klaus, Seeheim-Jugenheim, DE;
Machhammer Otto, Mannheim, DE;
Thiel Joachim, Neustadt, DE;

(74) Zástupce:

Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Způsob výroby kyseliny akrylové

(57) Anotace:

Způsob výroby kyseliny akrylové a) výrobou plynné směsi produktů, která má v podstatě složení reakční směsi katalytické oxidace v plynné fázi alkanů, alkenů, alkanolů a/nebo alkanalů se třemi uhlíkovými atomy a/nebo jejich předstupňů na kyselinu akrylovou, vyznačující se b) kondenzací plynné směsi produktů, c) krystalizací kyseliny akrylové z roztoku získaného ve stupni b) za částečného odpaření roztoku ve vakuu, d) oddělením získaných krystalů z matečného louhu, e) zpětným uvedením nejméně části matečného louhu ze stupně d) do stupně b) a f) zpětným uvedením nejméně části odpařeného roztoku ze stupně c) do stupně b).

CZ 2001 - 271 A3



JUDr. MILOŠ VŠETČKA
advokát
120 00 PRAHA 2, Hájkova 2

Způsob výroby kyseliny akrylové

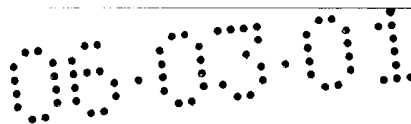
Oblast techniky

Předložený vynález se týká způsobu výroby kyseliny akrylové.

Dosavadní stav techniky

Kyselina akrylová je významnou základní chemikálií. Na základě její velmi reaktivní dvojně vazby a rovněž kyselé funkce je obzvláště vhodná jako monomer k výrobě polymerů. Z vyrobeného množství monomerů kyseliny akrylové se větší část před polymerací - příkladně na lepidla, disperze nebo laky - esterifikuje. Jenom malá část vyrobených monomerů kyseliny akrylové se přímo polymeruje, příkladně na "super-absorbenty". Zatímco se obecně při přímé polymeraci monomerů kyseliny akrylové požaduje vysoká čistota, nejsou požadavky na čistotu kyseliny akrylové tak vysoké, jestliže se tato před polymerací esterifikuje.

Obecně je známo, že kyselinu akrylovou je možné vyrábět heterogeně katalyzovanou oxidací propenu v plynné fázi molekulárním kyslíkem na katalyzátorech v pevném skupenství při teplotách mezi 200 a 400 °C jednostupňově nebo dvoustupňově přes akrolein (srovnej příkladně DE-A 1 962 431, DE-A 2 943 707, DE-C 1 205 502, DE-A 195 08 558, EP-A 0 257 565, EP-A 0 253 409, DE-A 2 251 364, EP-A 0 117 146, GB-B 1 450 986 a EP-A 0 293 224). K tomu se používají oxidické vícesložkové katalyzátory příkladně na bázi oxidů prvků molybden, vizmut a železo (v prvním stupni) případně molybden a vanad (ve



druhém stupni).

Z DE-C 2 136 396 je známé oddělování kyseliny akrylové z reakčních plynů získaných při katalytické oxidaci propenu případně akroleinu protiproudou absorpcí směsí z asi 75 % hmotnostních difenyletheru a asi 25 % hmotnostních difenylu. Dále je z DE-A 2 449 780 známé chlazení horkých reakčních plynů před protiproudou absorpcí částečným odpařením rozpouštědla v přímém kondenzátoru (Quench aparát). Problematický je přitom stejně jako při dalších procesních krocích vznik pevných látek v aparátech, který omezuje použitelnost zařízení. Podle DE-A 4 308 087 se může tento vznik pevných látek redukovat tím, že se k relativně nepolární směsi rozpouštědel difenyletheru a difenylu přidá polární rozpouštědlo jako dimethylftalát v množství 0,1 až 25 % hmotnostních.

Vedle výše popsané absorpce reakčních produktů obsahujících kyselinu akrylovou ve vysokovroucích rozpouštědlech předpokládají jiné známé způsoby totální kondenzaci kyseliny akrylové a dále reakční vody vznikající při katalytické oxidaci. Přitom vzniká vodný roztok kyseliny akrylové, který se může dále zpracovávat destilací s azeotropickým prostředkem (srovnej DE-C 3 429 391, JP-A 1 124 766, JP-A 7 118 766, JP-A 7 118 966-R, JP-A 7 118 968-R, JP-A 7 241 885) nebo extrakčním způsobem (srovnej DE-A 2 164 767, JP-A 5 81 40-039 a JP-A 4 80 91 013). Podle EP-A 0 551 111 se směs kyseliny akrylové a vedlejších produktů vyrobená pomocí katalytické oxidace v plynné fázi rozmíchá s vodou v absorpční věži a získaný vodný roztok se potom destiluje v přítomnosti rozpouštědla, které tvoří azeotropickou směs s polárními nízkovroucími látkami jako voda nebo kyselina octová. DE-C 2 323 328 popisuje oddělování kyseliny akrylové z vodné es-



terifikační směsi butanol - kyselina akrylová extrakcí speciální směsí organických rozpouštědel.

Nevýhodou u výše popsaných způsobů je, že se k extrakci nebo k absorpci používá organické rozpouštědlo, které se v dalším procesním kroku jako rektifikaci opět odděluje za vysokého tepelného zatížení. Přitom vzniká nebezpečí polymerace kyseliny akrylové.

JP-A 07 082 210 popisuje způsob čištění kyseliny akrylové, která vedle kyseliny akrylové obsahuje kyselinu octovou, kyselinu propionovou, akrolein a furfural. Při tomto způsobu se po přidavku vody provede krystalizace ve vakuu, kdy se po oddělení a promytí krystalů kyseliny akrylové dosáhne čistoty 99,6 %. Japonský patent 45-32417 uveřejňuje způsob, při kterém se vodný roztok kyseliny akrylové případně roztok kyseliny metakrylové, který navíc obsahuje kyselinu octovou a kyselinu propionovou extrahuje heptanem nebo toluenem a následně se z extraktu odstraní voda destilací. V dalším stupni se zbývající extrakt ochladí na teplotu -20 až -80 °C, aby se dosáhlo krystalizace kyseliny akrylové nebo kyseliny metakrylové. Krystaly se oddělí a matečné louhy se vrací do extrakčního procesu. Podle tohoto patentového spisu je použití organického rozpouštědla případně extrakčního prostředku nutné, protože jinak roztok po ochlazení ztuhne, aniž by vypadly krystaly. Nevýhodou u tohoto způsobu je vedle přidávání organického rozpouštědla i to, že se k oddělení vody musí provádět destilace. Kanadský patent 790 625 se týká dalšího procesu čištění surové kyseliny akrylové frakcionační krystalizací. Přitom v případě kyseliny propionové jako hlavní znečišťující složky surové kyseliny akrylové neklesá teplota pod peritektickou teplotu systému kyselina akrylová-kyselina propionová, zatímco v případě



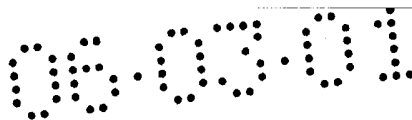
kyseliny octové jako hlavní znečišťující složky neklesá teplota pod eutektickou teplotu systému kyselina akrylová-kyselina octová. Kyselina akrylová použitá ke krystalizaci se přitom vyrábí obvyklým způsobem, příkladně oxidací v plynné fázi propenu nebo akroleinu a následně se podrobí předčištění obvyklými známými způsoby, příkladně extrakcí. Podle údajů patentového spisu se krystalizace kyseliny akrylové provádí s výhodou v podstatě v nepřítomnosti vody.

V EP-A 0 616 998 se popisuje způsob čištění kyseliny akrylové pomocí kombinace dynamické a statické krystalizace, přičemž jako výchozí produkt se používá předčištěná kyselina akrylová, příkladně destilací předčištěná kyselina akrylová.

Způsobům popsaným ve výše uvedených dokumentech je společné, že před krystalizací vyžadují předčištění kyseliny akrylové. Protože se při předčištění zpravidla používají organická rozpouštědla, které se následně znovu oddělují za vysokého tepelného zatížení, vzniká zde vždy problém nežádoucí polymerace kyseliny akrylové.

Z EP-A 0 002 612, kde se popisuje způsob čištění kyseliny akrylové ve vodném roztoku frakcionovanou krystalizací, je znám přídavek solí k roztoku kyseliny akrylové k přerušení eutektika voda - kyselina akrylová, které se vyskytuje při objemovém obsahu 63 % kyseliny akrylové.

EP-A 0 675 100 popisuje způsob výroby α, β -nenasycených karboxylových kyselin se 3 až 6 uhlíkovými atomy, příkladně kyseliny akrylové, oxidativní dehydrogenací odpovídajících nasycených karboxylových kyselin se 3 až 6 uhlíkovými atomy s následnou tavnou krystalizací a navazující frakční



destilací nebo s následnou frakční destilací s navazující tavnou krystalizací.

Úkol předloženého vynálezu spočívá v tom, vytvořit způsob, při kterém se kyselina akrylová získá ve vysoké čistotě bez nákladných procesních stupňů.

Podstata vynálezu

Překvapivě bylo objeveno, že se kyselina akrylová z plynné směsi produktů, která se podrobí kondenzaci, může vykrystalovat přímo z roztoku vznikajícího při kondenzaci. Obzvláště bylo objeveno, že přitom není potřeba žádných dalších čistících stupňů ani není potřeba přidávat pomocné látky.

Vynález se tedy týká způsobu výroby kyseliny akrylové

- a) výrobou plynné směsi produktů, která má v podstatě složení reakční směsi katalytické oxidace v plynné fázi alkanů, alkenů, alkanolů a/nebo alkanalů se třemi uhlíkovými atomy a/nebo jejich předstupňů na kyselinu akrylovou,
vyznačující se
- b) kondenzací plynné směsi produktů,
- c) krystalizací kyseliny akrylové z roztoku získaného ve stupni b) za částečného odpaření roztoku ve vakuu,
- d) oddělením získaných krystalů z matečného louhu,



- e) zpětným uvedením nejméně části matečného louhu ze stupně d) do stupně b) a
- f) zpětným uvedením nejméně části odpařeného roztoku ze stupně c) do stupně b).

V jedné výhodné formě provedení se kondenzace ve stupni b) provádí v koloně. Další výhodné formy provedení vynálezu vyplývají z dále uvedeného popisu, nároků, obrázku a příkladu.

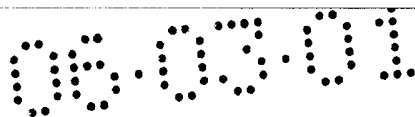
Při způsobu podle vynálezu se kyselina akrylová vykryštaluje přímo nebo nepřímo bez dalších mezistupňů nebo čistících stupňů a bez přídavku pomocných látek z roztoku, který vzniká při kondenzaci směsi produktů. Tato směs produktů má v podstatě složení reakčního produktu vznikajícího při katalytické oxidaci v plynné fázi na kyselinu.

Jediný obrázek ukazuje výhodný příklad provedení způsobu podle vynálezu.

Pojmy vysokovroucí nebo těžko vroucí látky, středně vroucí látky a snadno vroucí látky a odpovídající adjektiva označují sloučeniny/látky, které mají vyšší teplotu varu než kyselina akrylová (vysokovroucí látky), případně takové, které mají přibližně stejnou teplotu varu jako kyselina akrylová (středně vroucí látky) a snadno vroucí látky, případně takové, které mají nižší teplotu varu než kyselina akrylová (snadno vroucí látky).

Stupeň a)

Ve stupni a) se vyrobí plynná směs produktů, která má



v podstatě složení reakční směsi katalytické oxidace v plynné fázi alkanů, alkenů, alkanolů a/nebo alkanalů se 3 uhlíkovými atomy a/nebo jejich předstupňů na kyselinu akrylovou. Obzvláště výhodně se vyrobí plynná směs produktů katalytickou oxidací v plynné fázi propenu, propanu nebo akroleinu. Jako výchozí sloučeniny se mohou použít všechny předstupně výše jmenovaných sloučenin se 3 uhlíkovými atomy, ze kterých se vlastní výchozí sloučenina se 3 uhlíkovými atomy tvoří teprve intermediárně během oxidace v plynné fázi. Kyselina akrylová se může vyrábět přímo z propanu.

Obzvláště výhodná je katalytická reakce propenu a/nebo akroleinu v plynné fázi na kyselinu akrylovou molekulárním kyslíkem známým způsobem, obzvláště jak se popisuje ve výše zmíněných spisech. S výhodou se přitom pracuje při teplotách mezi 200 a 450 °C a případně při zvýšeném tlaku. S výhodou se přitom jako heterogenní katalyzátory použijí oxidické vícesložkové katalyzátory na bázi oxidů molybdenu, vizmutu a železa v prvním stupni (oxidace propenu na akrolein) a oxidy molybdenu a vanadu ve druhém stupni (oxidace akroleinu na kyselinu akrylovou). Tyto reakce se provádějí případně jednostupňově nebo dvoustupňově. Pokud se jako výchozí látka použije propen, může se nechat zreagovat na směs propen-propan pomocí katalytické oxidační hydrogenace, jak se příkladně příkladně v *Catalysis Today*, 24 (1995) 307-313 nebo US-A 5 510 558; homogení oxidační hydrogenací, jak se popisuje v CN-A 1 105 352; nebo katalytickou dehydrogenací, jak se příkladně popisuje v EP-A 0 253 409, DE-A 195 08 558, EP-A 0 293 224 nebo EP-A 0 117 146. Vhodné směsi propen-propan jsou také rafinační propeny (70 % propenu a 30 % propanu) nebo krakovací propen ((95 % propenu a 5 % propanu). V zásadě se mohou směsi propen-propan uvedené výše oxidovat kyslíkem nebo vzduchem nebo směsí kyslíku a du-



síku každého složení na akrolein a kyselinu akrylovou. Při použití směsi propen-propan působí propan jako zředovací plyn a/nebo reaktant. Vhodný způsob se popisuje také v EP-B 0 608 838, při kterém propan jako reaktant reaguje přímo na kyselinu akrylovou.

Reakce propenu na kyselinu akrylovou je silně exotermní. Reakční plyn, který vedle eduktů a produktů s výhodou obsahuje inertní ředící plyn, příkladně oběhový plyn (viz níže), vzdušný dusík, jeden nebo několik nasycených uhlovodíků s 1 až 6 uhlíkovými atomy, obzvláště methan a/nebo propan a/nebo vodní páru, může proto přijmout jen malou část reakčního tepla. Ačkoliv druh použitých reaktorů nepodléhá sám o sobě žádným omezením, používají se většinou tepelné výměníky s trubkovými svazky, které jsou naplněny oxidačním katalyzátorem, protože se v jejich případě část tepla uvolněného při reakci může odvést konvekcí a zářením na ochlazované stěny trubek.

Při katalytické oxidaci v plynné fázi se nezíská čistá kyselina akrylová, nýbrž plynná směs, která může vedle kyseliny akrylové obsahovat jako vedlejší složky v zásadě nezregované akrolein a/nebo propen, vodní páru, oxid uhelnatý, oxid uhličitý, dusík, propan, kyslík, kyselinu octovou, kyselinu propionovou, formaldehyd, další aldehydy a anhydrid kyseliny maleinové. Obvykle obsahuje směs reakčních produktů, vždy vztaženo na celkovou reakční směs, 1 až 30 % hmotnostních kyseliny akrylové, 0,05 až 1 % hmotnostních propenu a 0,05 až 1 % hmotnostních akroleinu, 50 až 98 % hmotnostních inertních zředovacích plynů, 0,05 až 10 % hmotnostních kyslíku, 0,05 až 2 % hmotnostních kyseliny octové, 0,01 až 2 % hmotnostních kyseliny propionové, 0,05 až 1 % hmotnostních formaldehydu, 0,05 až 2 % hmotnostních aldehydů a 0,01

až 0,5 % hmotnostních anhydridu kyseliny maleinové. Jako inertní zředovací plyny jsou obsaženy obzvláště nasycené uhlododíky s 1 až 6 uhlíkovými atomy, jako 0 až 90 % hmotnostních methanu a/nebo propanu, vedle toho 1 až 30 % hmotnostních vodní páry, 0,05 až 15 % hmotnostních oxidů uhlíku a 0 až 90 % hmotnostních dusíku, vždy vztaženo na 100 % hmotnostních zředovacího plynu.

Stupeň (b) :

Ve stupni (b) se reakční produkt získaný ve stupni a) podrobí kondenzaci obzvláště parciální nebo totální kondenzaci, přičemž se získá roztok.

Kondenzace se provádí s výhodou v koloně. Přitom se použije kolona s účinnými dělicími vestavbami, obzvláště s náplní, tělísky a/nebo patry, příkladně se zvonovými patry, síťovými patry, ventilovými patry a/nebo patry Dual-Flow. Přitom se kondenzovatelné složky vyrobené plynné směsi produktů ze stupně a) frakcionují kondenzací vyvolanou ochlazením. Protože plynná směs obsahuje v důsledku znečištění a obsahu zředovacích plynů vysokovroucí, středně vroucí a nízkovroucí frakce a rovněž nekondenzovatelné složky, mohou být v koloně na odpovídajících místech umístěny jeden nebo více bočních odtahů. Na rozdíl od obvyklé kondenzace umožňuje kondenzace v koloně rozdělení na jednotlivé složky. Vhodné kolony obsahují nejméně jedno chladičí zařízení, k čemuž se hodí všechny běžné výměníky nebo přenašeče tepla, kterými se nepřímo (externě) odvádí teplo vznikající při kondenzaci. Výhodné jsou výměníky s trubkovými svazky, deskové výměníky a vzduchové chladiče. Vhodnými chladičími medii jsou vzduch pro odpovídající vzduchové chladiče a chladičí kapaliny, obzvláště voda pro ostatní chladičí



zařízení. Pokud se předpokládá pouze jedno chladicí zařízení, vestaví se do hlavy kolony, kde kondenzují snadno vroucí složky. Protože plynná směs s obsahem kyseliny akrylové obsahuje více frakcí, je účelné vestavět do různých částí kolony několik chladicích zařízení, příkladně jedno chladicí zařízení v dolní části kolony ke kondenzaci těžko vroucí frakce a jedno chladicí zařízení v hlavě kolony ke kondenzaci snadno vroucí frakce. Frakce s kyselinou akrylovou se odtahuje ze střední části kolony jedním nebo několika bočními odtahy. Tlak v koloně závisí na množství nezkondenzovaných složek a činí s výhodou 0,05 - 0,5 MPa, obzvláště 0,08 - 0,3 MPa absolutního tlaku. Přesné provozní podmínky pro kolonu, jako řízení teploty a tlaku, zapojení a uspořádání chladicího (chladicích) zařízení, uspořádání bočního (bočních) odtahů k odvádění kyseliny akrylové případně metakrylové, volba výšky kolony a průměru kolony, počet a vzdálenost účinných dělicích vestaveb/pater v koloně nebo druh účinně dělicích kolonových vestaveb může odborník zjistit v rámci běžných odborných pokusů v závislosti na způsobu dělení. Při jedné výhodné formě provedení se horká směs plynů před kondenzací přímo nebo nepřímo ochladí. V případě přímého chlazení je výhodné aby se plynná směs ochladila s pomocí těžké frakce vykondenzované z plynné směsi. V jiném případě se do procesu vnese pomocná látka, která se však opět musí zpracovat. Z aparátového hlediska se toto předběžné ochlazení může integrovat v patní části kolony (s kolonovými vestavbami nebo bez nich) nebo odděleně od kolony ve vlastním aparátu, příkladně v plynovém chladiči, v Quenchi nebo ve Flash-nádobě. Při jednom zvláště výhodném provedení vynálezu probíhá kondenzace plynné reakční směsi v koloně dále popsaným způsobem, přičemž se kolona může dělit na různé úseky, ve kterých probíhají následující rozdílné provozně technické úkoly :

1. Patní oblast

Ochlazení horké směsi plynů

Do patní oblasti se zavede a ochladí horká směs plynů. To se může provádět nepřímým chlazením, příkladně tepelnými výměníky, nebo přímým chlazením těžkou frakcí zkondenzovanou v dalším úseku kolony jako chladicím médiem.

2. První chladicí okruh

Kondenzace těžké frakce

V oblasti prvního chladicího okruhu se odvádí kondenzační teplo externě prvním chladicím okruhem s pomocí tepelného výměníku příkladně s vodou jako chladicím médiem, přičemž zkondenzovaná těžká frakce se odvede z kolony, ochladí se v tepelném výměníku a část ochlazené zkondenzované těžké frakce se uvede zpět do kolony, zatímco druhá část, obvykle méně než 1 % hmotnostní vztaženo na 100 % hmotnostních kondenzátu v bočním odtahu, se odstraní. Zpětně uváděná zkondenzovaná těžká frakce se uvádí v protiproudu ke stoupajícímu plynu.

3. První chladicí okruh až k bočnímu odtahu

Obohacení těžké frakce

Mezi prvním chladicím okruhem a bočním odtahem dochází až k prvnímu chladicímu okruhu k destilačnímu obohacení a zkondenzování těžké frakce z proudu plynu vedeného vzhůru v protiproudu.

4. Boční odtah

Odtahování kyseliny

Bočním odtahem se odvádí kyselina akrylová.

5. Boční odtah až po druhý chladicí okruh

Obohacení středně vroucí frakce

V oblasti mezi bočním odtahem a druhým chladicím okruhem dochází k obohacení středně vroucí frakce z proudu plynu vedeného protiproudě vzhůru, přičemž středně vroucí frakce se obohacuje k bočnímu odtahu.

6. Druhý chladicí okruh

Kondenzace lehce vroucí frakce

V oblasti druhého chladicího okruhu dochází ke kondenzaci lehce vroucí frakce z proudu plynu vedeného protiproudě vzhůru. Kondenzační teplo se odvádí externě přes druhý chladicí okruh pomocí tepelného výměníku s příkladně vodou jako chladicím médiem, kondenzovaná snadno vroucí frakce se odtáhne, ochladí a část ochlazené kondenzované snadno vroucí frakce se vrátí do kolony, zatímco zbývající část se odstraní. Nezkondenzované složky, u kterých se jedná s výhodou o dusík, oxid uhelnatý, oxid uhličitý, kyslík, methan, propan a propen se odtáhnou z hlavy kolony.

Vedle toho se může kondenzace provádět obvyklým způsobem jedno- nebo vícestupňově, přičemž druh kondenzace nepod-

léhá žádným zvláštním omezením. S výhodou se kondenzace provádí s druhým přímým kondenzátorem, přičemž již vyrobený kondenzát se uvede v kontakt s horkým plynným reakčním produktem. Jako aparáty ke kondenzaci jsou obzvláště vhodné sprchové pračky, Venturiho pračky, bublinové sloupy nebo aparáty s mlženými povrchy.

Směs získaná parciální nebo totální kondenzací reakčního produktu ze stupně a), obzvláště kondenzát středně vroucí frakce při kondenzaci v koloně obsahuje s výhodou 60 až 99,5 % hmotnostních kyseliny akrylové, 0,1 až 40 % hmotnostních vody, vedle toho 0,1 až 15 % hmotnostních znečištěnin, obzvláště, vždy vztaženo na 100 % hmotnostních kondenzátu, 0,01 až 5 % hmotnostních akroleinu, 0,05 až 5 % hmotnostních kyseliny octové, 0,01 až 5 % hmotnostních kyseliny propionové, 0,01 až 5 % hmotnostních formaldehydu, 0,01 až 5 % hmotnostních dalších aldehydů a 0,01 až 5 % hmotnostních kyseliny maleinové. Obzvláště výhodně se při kondenzaci získá směs, která obsahuje 85 až 98 % hmotnostních kyseliny akrylové, 0,5 až 14 % hmotnostních vody, vedle toho 0,5 až 5 % hmotnostních znečištěnin, obzvláště, vždy vztaženo na 100 % hmotnostních kondenzátu, 0,01 až 3 % hmotnostních akroleinu, 0,1 až 3 % hmotnostních kyseliny octové, 0,01 až 3 % hmotnostních kyseliny propionové, 0,01 až 3 % hmotnostních formaldehydu, 0,01 až 3 % hmotnostních dalších aldehydů a 0,01 až 3 % hmotnostních kyseliny maleinové.

Stupeň (c) :

Ve stupni (c) se krystaluje roztok získaný ve stupni (b), který je obohacen kyselinou akrylovou. Tak se roztok získaný z kondenzačního stupně přímo uvede ke krystalizaci. Krystalizace se může provádět kontinuálně nebo diskontinuál-

ně, jednostupňově nebo vícestupňově. S výhodou se krystalizace provádí jednostupňově. Vhodné jsou všechny způsoby krystalizace, při kterých dochází k promísení krystalizující taveniny/roztoku mícháním nebo přečerpáním, a to jak při kontinuálním tak i při diskontinuálním způsobu práce. Jako aparáty jsou výhodné krystalizační kotle s míchadly a krystalizátory s nucenou cirkulací, ale také se mohou použít krystalizátory s trubkami a s fluidní vrstvou.

Podle vynálezu se roztok při krystalizaci částečně odpaří. Přitom se upraví teplota varu krystalizačního roztoku, která závisí na tlaku krystalizace. Tlak při krystalizaci se upraví pomocí zařízení na výrobu vakua na požadovanou hodnotu. Zařízení na výrobu vakua přitom nepodléhá žádnému omezení. Vhodné jsou všechny systémy, kterými se jednostupňově nebo vícestupňově mechanickým způsobem a/nebo termickou kompresí dosáhne požadovaného vakua. S výhodou se použijí kapalinová okružní čerpadla, obzvláště v kombinaci s parními ejektory, parní ejektory samotné nebo pístová čerpadla nebo čerpadla s rotačními šoupátky. Nastavení tlaku závisí na složení krystalovaného roztoku. Účelně se tlak pohybuje mezi 100 Pa a 1,5 kPa (absolutně), s výhodou mezi 300 a 800 Pa (absolutně).

S výhodou leží teplota roztoku během krystalizace mezi - 10 °C a + 14 °C, obzvláště mezi - 5 °C a + 10 °C. Krystalizace se s výhodou provádí tak, aby byl obsah pevné látky mezi 5 a 60 g pevné látky na 100 g suspenze, přičemž je výhodný obsah mezi 15 a 45 g pevné látky na 100 g suspenze.

Stupeň (d) :

Ve stupni (d) se krystaly kyseliny akrylové získané ve

stupni (c) oddělí od matečných louhů. K tomu jsou vhodné všechny známé způsoby oddělování fází pevná látka - kapalina. Při výhodné formě provedení se krystaly oddělí od matečného louhu filtrací a/nebo centrifugací. S výhodou se před filtrací nebo centrifugací zařadí předběžné zahuštění suspenze, příkladně hydrocyklonem (hydrocyklony). K centrifugaci jsou vhodné všechny známé centrifugy, které pracují diskontinuálně nebo kontinuálně. Nejvýhodněji se použijí smykové centrifugy, které se mohou provozovat jednostupňově nebo vícestupňově. Vedle toho jsou vhodné také šnekové síťové centrifugy nebo šnekové vynášecí centrifugy (dekantery). Filtrace se provádí s výhodou s pomocí filtračních nučí, které se mohou provozovat diskontinuálně nebo kontinuálně, s míchadlem nebo bez něj, nebo pomocí pásových filtrů. Obecně se může filtrace provádět za tlaku nebo ve vakuu.

Během a/nebo po oddělení pevná látka - kapalina se mohou provádět další procesní kroky ke zvýšení čistoty krystalů případně filtračního koláče. Při jednom obzvláště výhodném provedení vynálezu se po oddělení krystalů od matečných louhů zařadí jednostupňové nebo vícestupňové promytí nebo propaření krystalů nebo krystalizačního koláče. Při promývání činí množství promývací kapaliny s výhodou mezi 0 a 500 g promývací kapaliny/100 g krystalizátu, s výhodou mezi 30 a 200 g promývací kapaliny/100 g krystalizátu. Použitá promývací kapalina nepodléhá žádným omezením. S výhodou se však promývá čistým produktem, to znamená kapalinou, která obsahuje kyselinu akrylovou, jejíž čistota je vyšší, než je čistota promývaného krystalizačního koláče. Kromě toho je také možné promývání vodou, minimálně je ale čistší než matečné louhy krystalizace. Kromě toho je také možné promytí vodou. Promývání se může provádět v obvyklých aparátech.

S výhodou se použijí promývací kolony, ve kterých se oddělení matečných louhů a promytí provede v jednom aparátu, centrifugy, které se mohou provozovat jednostupňově nebo vícestupňově, nebo filtrační nuče nebo pásové filtry. Promývání se může v centrifugách nebo pásových filtrech provádět jednostupňově nebo vícestupňově. Přitom se může promývací kapalina uvádět v protiproudu ke krystalizačnímu koláči.

Při propařování se jedná o lokální odtavení znečištěné oblasti. S výhodou činí odpařené množství mezi 0 a 100 g odtaveného krystalizátu/100 g krystalizátu před propařením, s výhodou mezi 5 a 35 g odtaveného krystalizátu/100 g krystalizátu. Obzvláště výhodné je provedení propaření na centrifugách nebo pásových filtrech. Také provedení kombinace praní a propaření v jednom aparátu může být vhodná.

Krystaly kyseliny akrylové po oddělení fáze pevná látka - kapalina a případně dalším promytí a/nebo propaření představují přečištěnou kyselinu z procesu. Čistota získaných krystalů činí zpravidla 97 až 99,99 % hmotnostních kyseliny akrylové, obzvláště 98,5 až 99,9 % hmotnostních kyseliny akrylové. Krystaly vyrobené způsobem podle vynálezu takto obsahují zcela nepatrná množství znečištěnin jako je kyselina octová, kyselina maleinová nebo aldehydy.

Pokud je požadováno, může se vyčištěná kyselina esterifikovat známými metodami nebo se známými metodami dále čistit.

Stupeň (e) :

Ve stupni (e) se matečné louhy zbývající po oddělení krystalů ve stupni (d) nejméně částečně vrací přímo do kondenzačního stupně (b). Podíl vracených matečných louhů leží

mezi 0 a 100 % hmotnostních, obzvláště 80 až 100 % hmotnostních, s výhodou činí 100 % hmotnostních. Pokud se kondenzace provádí v koloně, vrací se matečné louhy účelně pomocí bočního odtahu kolony, s výhodou v oblasti mezi prvním chladicím okruhem a bočním odtahem, nejvýhodněji v oblasti těsně pod nebo několik pater pod bočním odtahem kolony.

Stupeň (f) :

Ve stupni (f) se nejméně část roztoku odpařeného ve stupni (c) uvádí zpět do kondenzačního stupně (b). Podíl roztoku uvedeného do stupně (b) leží mezi 0 a 100 % hmotnostních, obzvláště mezi 50 a 100 % hmotnostních, s výhodou mezi 80 a 100 % hmotnostních a nejvýhodněji činí asi 100 % hmotnostních. Pokud se kondenzace provádí v koloně, uvádí se odpařený roztok zpět účelně nad bočním odtahem z kolony, s výhodou v oblasti mezi bočním odtahem a druhým chladicím okruhem, nejvýhodněji v oblasti těsně nad nebo několik pater nad bočním odtahem kolony. Část odpařeného roztoku neuvedeného zpět do stupně (b) se s výhodou uvede zpět do krystalizačního stupně (c). Vedle toho existuje také možnost, vyloučit odpařený roztok, přičemž se účelně nevyloučí více jak 80 % hmotnostních odpařeného roztoku.

Uvádění odpařeného roztoku do stupně (b) a případně stupně (c) nepodléhá z hlediska stavu fází (plynný stav, částečně kondenzovaný, zcela zkondenzovaný) žádnému omezení. S výhodou se provádí zpětné uvádění v kapalném stavu po provedení částečné nebo úplné kondenzace odpařeného roztoku. Přitom nepodléhají způsoby kondenzace ani použité aparáty ani provedení výměnných ploch pro látky a teplo vyžadovaných pro kondenzaci žádným omezením. Výměnná plocha (plochy) se mohou vytvořit ve formě obvyklých povrchových

kondenzátorů jako jsou výměníky tepla s trubkovými svazky nebo deskové výměníky. S výhodou se ale také výměnné plochy vytvoří postřikováním kapalinami jako příkladně již zmíněným kondenzátem a/nebo se plochy aparátu a/nebo vestaveb a/nebo plnicích tělísek rosí/přelévají odpovídajícími kapalinami. Přitom vzniká možnost kapalinu odtaženou z vhodného místa procesu smísit s kondenzátem a tuto směs využít k vytvoření výměnné plochy. Kapalina míchaná s kondenzátem se účelně volí tak, aby vzniklá směs měla nižší teplotu tuhnutí než kondenzát sám. Podle složení par odtahovaných ve stupni krystalizace (c) mohou být vhodná místa pro odběr smísené kapaliny při provádění kondenzačního stupně (b) boční odtahy kolony nebo odtahy kapalina/suspenze ze stupně (c) a (d). V úvahu jako směsné kapaliny připadají také kyselina akrylová čištěná krystalizací nebo zvenku přivedená voda. S výhodou se kondenzuje nejméně 90 % odpařeného roztoku, obzvláště nejméně 95 %. Nejvýhodněji se kondenzuje veškerý kondenzovatelný podíl odpařeného roztoku. Nekondenzovatelné podíly odpařeného roztoku se účelně vylučují ve stupni (c) pomocí zařízení k výrobě vakua. Vedle částečné nebo celkové kondenzace odpařeného roztoku existuje rovněž možnost uvádět zpět odpařený roztok v plynném stavu do stupně (b), což je však s ohledem na požadované kompresory případně čerpadla nákladné.

Existuje rovněž možnost uvádět na vhodném místě do stupně krystalizace (c) nebo s ní spojenými stupněmi složky nebo směsi nízkovroucí oproti kyselině akrylové, aby bylo možné snížit vakuum požadované pro žádoucí teplotu krystalizace. Vhodnými místy jsou přitom krystalizační stupeň (c) sám a ze stupně (b) přicházející proud a rovněž stupeň (f) při částečném zpětném uvádění odpařeného roztoku do stupně (c). Výhodnější je ale oddělovací stupeň (d) při

nejméně částečném uvádění matečného louhu ze stupně (d) do stupně (c), protože se přitom zároveň mohou jako promývací kapalina použít oproti kyselině akrylové nízkovroucí složky nebo směsi. Jako nízkovroucí složky nebo směsi oproti kyselině akrylové připadají v úvahu při provádění kondenzačního stupně (b) odpovídající frakce v koloně z bočních odtahů kolony nebo proudy přivedené z vnějšku, příkladně voda.

Vysvětlení obrázku na výkrese

Obrázek ukazuje výhodný příklad provedení způsobu podle vynálezu. Přes potrubí 2 a kompresor 3 se přivádí do syntezních reaktorů 4 a 5 vzduch. Navíc se do reaktoru 4 potrubím 9 přivádí cirkulační plyn stlačený kompresorem 6, sestávající v podstatě z dusíku, oxidů uhlíku a z nezreagovaných eduktů spolu s propenem proudícím potrubím 1. V syntezním reaktoru 4 dochází k prvnímu stupni dvouступňové oxidace v plynné fázi, totiž k oxidaci propenu na akrolein. V syntezním reaktoru 5 se potom oxiduje akrolein na odpovídající kyselinu. Přitom vzniká plynná směs produktů, která vedle kyseliny obsahuje další, výše uvedené nečistoty. Ta se potrubím 7 přivede do kondenzátoru 8, ve kterém se ochladí a kondenzuje. Kondenzátor 8 je na obrázku vytvořen jako kolona. Nezkondenzovaný podíl směsi produktů se odvádí potrubím 9, ze kterého se část vrací do reaktoru 4 jako cirkulační plyn, jak se popisuje výše, a druhá část, s výhodou 50 % celkového proudu potrubí 9 se ze zařízení odvádí jako odplyn potrubím 10. Kondenzovaná výševroucí frakce se odvádí potrubím 18, zatímco kondenzovaná nízkovroucí frakce se odvádí potrubím 19. Kondenzovaná střední frakce, která obsahuje většinu kyseliny akrylové, se potrubím 11 (boční odtah) uvádí do krystalizačního zařízení 12, ve kterém se pro-

vádí krystalizace. Matečné louhy z krystalizace se spolu s krystalizátem uvádí potrubím 13 do aparátu 14 vhodného k oddělení fází pevná látka - kapalina, přičemž potrubím 15 se odvádí krystalizát a potrubím 16 matečné louhy. Nejméně část matečných louhů se potrubím 17 uvádí do kondenzátoru 8, s výhodou pod bočním odtahem (potrubí 11) a tím se znovu uvádí ke kondenzaci. Tak se potrubím 15 odvádí vyčištěná surová kyselina. V krystalizačním zařízení 12 se za vakua, vytvořeného zařízením pro výrobu vakua 25, odpařuje část roztoku a uvádí se potrubím 21 do kondenzačního zařízení 20. V něm se odpařený roztok téměř úplně převede do kondenzované fáze. Kondenzovaná fáze se potrubím 22 uvádí částečně do krystalizačního zařízení 12, částečně potrubím 23 do kondenzačního zařízení 8, s výhodou nad bočním odtahem (potrubí 11). Podíly odpařeného roztoku nezkondenzované v zařízení 20 se uvádějí potrubím 24 do zařízení 25 a z toho se potrubím 26 z procesu odstraňují jako odplyn.

Zpětným uváděním matečných louhů a s výhodou kondenzovaných brýd do stupně kondenzace umožňuje předložený vynález vysoké výtěžky. Teplo uvolněné v krystalizačním stupni se jednoduchým způsobem odvede z krystalizace částečným odpařením roztoku. Zároveň se část potřeby požadované k odvedení kyseliny akrylové a nízkovroucích (ve srovnání s kyselinou akrylovou) látek převezme částečným odpařením roztoku ve stupni krystalizace.

Způsob podle vynálezu poskytuje dále oproti dosud známým způsobům tu výhodu, že po kondenzaci směsi produktů vzniklé při oxidaci v plynné fázi se získá krystalizací přímo z roztoku vzniklého při kondenzaci surová kyselina s velmi dobrou kvalitou. Při využití krystalizace s více než jedním čisticím stupněm se může přímo vyrábět čistá kyseli-

na, přičemž na rozdíl od výše uvedených pramenů, kanadského patentu 790 625, JP-A 0 07 082 210-A a EP-A 0 616 998 se nemusí provádět žádné předčištění.

Další významnou výhodou způsobu podle vynálezu je, že se způsob provádí relativně za studena, to znamená hlavní proud kyseliny akrylové se vyvádí jako produkt z procesu přímo přes kondenzaci a krystalizaci. Protože se na rozdíl od stavu techniky nepřidává žádná pomocná látka a tím není nutné žádné vysoké tepelné zatížení (obzvláště při vysokém obsahu kyseliny akrylové) k oddělení této pomocné látky, snižují se problémy s polymerací a použitím procesních stabilizátorů, které se podle stavu techniky používají. Kromě toho se zamezí nebo redukuje také fouling. Je překvapivé, že je možné roztoky kyseliny akrylové získané oxidací v plynné fázi a kondenzací mohou přímo krystalovat a že se tak získají produkty o velmi vysoké čistotě. Obzvláště je překvapivé, že je to možné i v případě vodných kondenzátů.

Příklady provedení vynálezu

Vynález bude blíže vysvětlen s pomocí následujícího příkladu, který představuje výhodnou formu provedení vynálezu.

P ř í k l a d

Z reakčního stupně a) se katalytickou oxidací propenu v plynné fázi získá následující směs o teplotě 270 °C :

Tabulka 1

S l o ž k a	Koncentrace % hmotnostních
Voda	4,4
Formaldehyd	0,2
Kyselina octová	0,4
Kyselina akrylová	10,1
Anhydrid kyseliny maleinové	0,07
Kyselina benzoová	0,02
Akrolein	0,1
Anhydrid kyseliny ftalové	0,01
Kyselina propionová	0,002
Kyselina maleinová	0
Allylakrylát	0,001
Benzaldehyd	0,0005
Furfural	0,0015
Fenothiazin	0

Tabulka 1 (dokončení)

Dusík	76,5
Kyslík	3,6
Oxid uhelnatý	0,7
Oxid uhličitý	2,6
Propen	0,5
Propan	0,7

Směs (10867 g/h) se uvede do kondenzačního stupně (b). Jako kondenzační aparát se použije patrová kolona se 27 zvonovými patry. Teplota v patě kolony činí 100 °C. Kondenzační teplo se odvádí přes tepelný výměník na patrech 1 a 27. Nad bočním odtahem kolony se jako stabilizátor přidává fenothiazin. Na patře 27 se odtahuje proud 269 g/h následujícího složení :

Tabulka 2

S l o ž k a	Koncentrace % hmotnostních
Voda	89,3
Formaldehyd	0,075
Kyselina octová	9,5
Kyselina akrylová	1,1
Anhydrid kyseliny maleinové	0
Kyselina benzoová	0
Akrolein	0,028
Anhydrid kyseliny ftalové	<0,0001

Tabulka 2 (dokončení)

Kyselina propionová	<0,0001
Kyselina maleinová	<0,0001
Allylakrylát	<0,0001
Benzaldehyd	<0,0001
Furfural	<0,0001
Fenothiazin	<0,0001
Dusík	0
Kyslík	0
Oxid uhelnatý	0
Oxid uhličitý	0
Propen	0
Propan	0

V patě kolony se odtahuje proud 17,8 g/h následujícího složení :

Tabulka 3

S l o ž k a	Koncentrace % hmotnostních
Voda	1,3
Formaldehyd	0,0033
Kyselina octová	0,3
Kyselina akrylová	33,1
Anhydrid kyseliny maleinové	40,3
Kyselina benzoová	12,2

Tabulka 3 (dokončení)

Akrolein	0,01
Anhydrid kyseliny ftalové	6,1
Kyselina propionová	0,045
Kyselina maleinová	<0,0001
Allylakrylát	0,02
Benzaldehyd	0,3
Furfural	0,5
Fenothiazin	5,2
Dusík	0
Kyslík	0
Oxid uhelnatý	0
Oxid uhličitý	0
Propen	0
Propan	0

Na patře 11 se z kolony při teplotě 95 °C odebírá kapalný proud 4955 g/h který se následně krystaluje. Tento proud má následující složení :

Tabulka 4

S l o ž k a	Koncentrace % hmotnostních
Voda	1,5
Formaldehyd	0,005
Kyselina octová	6

Tabulka 4 (dokončení)

Kyselina akrylová	91,5
Anhydrid kyseliny maleinové	0,6
Kyselina benzoová	<0,0001
Akrolein	0,011
Anhydrid kyseliny ftalové	<0,0001
Kyselina propionová	0,069
Kyselina maleinová	<0,0001
Allylakrylát	0,2
Benzaldehyd	0,001
Furfural	0,1
Fenothiazin	0,016
Dusík	0
Kyslík	0
Oxid uhelnatý	0
Oxid uhličitý	0
Propen	0
Propan	0

Následně se směs pocházející z patra 11 krystaluje v 10 l míchaném zásobníku s otočným míchadlem. Krystalizační teplo se odvádí částečným odpařením. Krystalizační teplota roztoku činí 6,5 °C. Tlak činí 300 Pa. Suspenze získaná při krystalizaci se rozdělí na odstředivce při 2000 ot/min (průměr odstředivky 250 mm) a době odstředování 1 minuta na krystaly a matečný louh. Krystaly (1486 g/h) se následně promývají propařením krystalizátem (323 g/h) po do-

bu 1 minuty při 2000 ot/min.

Matečné louhy se spolu s promývací kapalinou uvádějí zpět do kondenzační kolony na patro 10 (3060 g/h). Roztok odpařený při krystalizaci se po kondenzaci uvádí zpět do kolony na patro 15 (732 g/h). Složení tohoto proudu je :

Tabulka 5

S l o ž k a	Koncentrace % hmotnostních
Voda	6,7
Formaldehyd	0,034
Kyselina octová	14,2
Kyselina akrylová	78,1
Anhydrid kyseliny maleinové	0,1
Kyselina benzoová	<0,0001
Akrolein	0,072
Anhydrid kyseliny ftalové	<0,0001
Kyselina propionová	0,069
Kyselina maleinová	<0,0001
Allylakrylát	0,4
Benzaldehyd	<0,0001
Furfural	0,069
Fenothiazin	0
Dusík	0
Kyslík	0
Oxid uhelnatý	0

Tabulka 5 (dokončení)

Oxid uhličitý	0
Propen	0
Propan	0

Analýza krystalů udává následující složení :

Tabulka 6

S l o ŷ k a	Koncentrace % hmotnostních
Voda	0,026
Formaldehyd	0
Kyselina octová	0,8
Kyselina akrylová	99,1
Anhydrid kyseliny maleinové	0,04
Kyselina benzoová	0
Akrolein	0
Anhydrid kyseliny ftalové	0
Kyselina propionová	0,02
Kyselina maleinová	0
Allylakrylát	0,01
Benzaldehyd	<0,0001
Furfural	0,007
Fenothiazin	0,003
Dusík	0

Tabulka 6 (dokončení)

Kyslík	0
Oxid uhelnatý	0
Oxid uhličitý	0
Propen	0
Propan	0

Jak vyplývá z Tabulky 6, umožňuje způsob podle vynálezu výrobu vysoce čisté kyseliny akrylové.

ADVOKÁT VŠETČKA
advokát
150 00 PRAHA 2, Hájkova 2

P A T E N T O V É N Á R O K Y

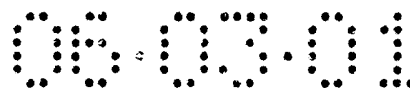
1. Způsob výroby kyseliny akrylové
- a) výrobou plynné směsi produktů, která má v podstatě složení reakční směsi katalytické oxidace v plynné fázi alkanů, alkenů alkanolů a/nebo alkanalů se třemi uhlíkovými atomy a/nebo jejich předstupňů na kyselinu akrylovou,

v y z n a č u j í c í s e t í m , že se provede

- b) kondenzace plynné směsi produktů,
- c) krystalizace kyseliny akrylové z roztoku získaného ve stupni b) za částečného odpaření roztoku ve vakuu,
- d) oddělení získaných krystalů z matečného louhu,
- e) zpětné uvedení nejméně části matečného louhu ze stupně d) do stupně b) a
- f) zpětné uvedení nejméně části odpařeného roztoku ze stupně c) do stupně b).

2. Způsob podle nároku 1,
- v y z n a č u j í c í s e t í m , že se kondenzace ve stupni (b) provádí v koloně s účinnými vestavbami.

3. Způsob podle nároku 2,
- v y z n a č u j í c í s e t í m , že se roztok krystalizující při kondenzaci ve stupni (c) odtahuje z kolony jako středně vroucí frakce.



4. Způsob podle některého z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se krystalizace ve stupni (c) provádí při tlaku mezi 100 Pa a 1,5 kPa absolutně a při teplotě mezi $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $+14\text{ }^{\circ}\text{C}$.
5. Způsob podle některého z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se krystaly ve stupni (d) oddělí filtací a/nebo odstředěním od matečných louhů.
6. Způsob podle některého z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se krystaly oddělené ve stupni (d) podrobí nejméně jednomu promytí a/nebo odtavení.
7. Způsob podle některého z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se ve stupni (e) uvádí zpět 80 až 100 % hmotnostních matečných louhů ze stupně (d) do stupně (b).
8. Způsob podle některého z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se ve stupni (f) uvádí zpět mezi 50 až 100 % hmotnostních odpařeného roztoku ze stupně (c) do stupně (b).
9. Způsob podle nároku 8, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se část odpařeného roztoku nevráceného dostupně (b) uvádí zpět do stupně (c).
10. Způsob podle některého z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se nejméně 90 % hmotnostních odpařeného roztoku ze stupně (c) před zpětným uvedením do stupně (b) a případně stupně (c) kondenzuje.

08.00.01
2001-2+1

obr.

