



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

273 000

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
G 07 G 69/14

(21) PV 3138-88.I
(22) Přihlášeno 10 05 88

(40) Zveřejněno 12 07 90
(45) Vydáno 29 05 92

(75) Autor vynálezu

SVOBODA JOZEF ing. CS.,
HARCEG STANISLAV ing., PRIEVIDZA,
TUNEGA JOZEF ing., PARTIZÁNSKE

(54)

Spôsob oddeľovania metylacetátu
z jeho zmesí s metanolom

(57) Riešenie sa týka spôsobu separácie metylacetátu zo zmesí s metanolom extraktívnou destiláciou, pri ktorom sa ako extraktívne rozpúšťadlo používa 1,2-pro-pándiol, pričom sa odoberá ako destilát metylacetát a destilačný zvyšok, 1,2-pro-pándiol a metanol, recirkuluje naspäť na extraktívnu destiláciu.

Vynález sa týka spôsobu oddeľovania metylacetátu z jeho zmesi s metanolom extraktívnou destiláciou s 1,2-propándiolom (propylénglykolom).

Metylacetát, ktorý vzniká okrem iného i ako vedľajší produkt pri hydrolýze polyvinylacetátu na polyvinylalkohol vo vodnometanolickej roztoku, je žiadaným rozpúšťadlom najmä v priemysle náterových látok. Z reakčného roztoku sa oddeľuje destilačne vo forme zmesi s metanolom. Tieto zložky tvoria azeotropickú zmes, ktorá za barometrického tlaku má obsah metylacetátu približne 81 % hmot. a teplotu varu 54°C veľmi blízku teplote varu čistých zložiek, najmä metylacetátu (57°C), ale i metanolu ($64,5^{\circ}\text{C}$). Za týchto okolností preto nie je možné rektifikáciou roztoku metylacetátu s metanolom izolovať vysokokoncentrovaný metylacetát. Podobné problémy sú však i v prípade, že metylacetát bol syntetizovaný esterifikáciou kyseliny octovej prebytkom metanolu. Pritom širšiemu využitiu tejto zmesi bránia hygienické dôvody vzhľadom na vysoký obsah zdravotne závažného metanolu.

Pretože zmena zloženia azeotropu metylacetát-metanol so zmenou tlaku je (podľa Ž.fiz.chim. 41, 1210 (1967)) pomerne malá, nie je dostatočne efektívna separácia rektifikáciou pri dvoch rozdielnych tlakoch. Uvedenú zmes však možno rozdeliť špeciálnymi destilačnými postupmi, ako sú azeotropická destilácia napr. s chloroformom (Ž.fiz.chim. 30, 379 (1957)), alebo extraktívna destilácia. Azeotropická destilácia zmesi metylacetát-metanol s chloroformom je ovšem relatívne zložitá, pretože tento systém sa vyznačuje tromi binárnymi a tiež ternárnym azeotropom. Známymi rozpúšťadlami pre extraktívnu destiláciu zmesi metylacetátu s metanolom sú etylénglykol podľa USA pat. 2 636 050, etylénglykolmonoetyléter podľa NSR pat. 1 070 165, alebo voda podľa jap. pat. 1570 53.

Etylénglykol je v tomto prípade účinné extraktívne rozpúšťadlo, má však pomerne vysoké výparné teplo, čo nepriaznivo ovplyvňuje tepelné požiadavky procesu. Okrem toho je silne hygroskopický, čo zvyšuje nároky na jeho regeneráciu. Nevýhodou je i jeho zdravotná závažnosť. Použitie etylénglykolmonoetyléteri eliminuje síce hlavné nedostatky etylénglykolu, avšak toto extraktívne rozpúšťadlo je menej účinné a proces potom vyžaduje účinnejšiu kolónu a teda vyššie investičné nároky. Navyše je z uvažovaných extraktívnych rozpúšťadiel zo zdravotného hľadiska najnebezpečnejší. Voda je dobrá dostupná i dostatočne účinná, má však veľmi vysoké výparné teplo a separácia metanolu od vody je náročnejšia ako oddelenie metanolu od etylénglykolmonoetyléteri.

Podľa tohoto vynálezu sa metylacetát z jeho zmesi s metanolom oddeľuje extraktívnou destiláciou s 1,2-propándiolom, pričom sa odoberá ako destilát metylacetát a ako destilačný zvyšok zmes 1,2-propándiolu a metanolu. Tento destilačný zvyšok sa môže rektifikovať, s výhodou za zníženého tlaku a získaný 1,2-propándiol sa potom vedie naspäť na extraktívnu destiláciu ako extraktívne rozpúšťadlo.

Výhodou spôsobu separácie metylacetátu z jeho zmesi s metanolom za prídavku 1,2-propándiolu, ako extraktívneho rozpúšťadla, je zníženie tepelnej náročnosti procesu, okrem toho 1,2-propándiol je menej hygroskopický a zdravotne podstatne menej závažný ako etylénglykol. Ďalšou výhodou je, že regenerácia 1,2-propándiolu z destilačného zvyšku extraktívnej destilácie rektifikáciou je relatívne jednoduchá.

Ako surovina sa na extraktívnu destiláciu môže nastrekovať zmes metylacetátu s metanolom, odpadajúca pri výrobe polyvinylalkoholu. Táto zmes môže obsahovať i malé množstvá ďalších látok, napr. mravčan metylový a vodu. V tomto prípade po spracovaní postupom podľa vynálezu prechádza mravčan metylový do destilátu, avšak destilát má podstatne znížený obsah vlhkosti, pretože voda prevažne odchádza v destilačnom zvyšku extraktívnej destilácie spolu s metanolom a 1,2-propándiolom. Pritom regeneráciu 1,2-propándiolu možno viesť tak, že voda prejde spolu s metanolom do destilátu. Tiež zmesi metylacetátu s metanolom, vznikajúce pri výrobe metylacetátu esterifikáciou

kyseliny octovej nadbytkom metanolu možno spracovať ako surovinu postupom extraktívnej destilácie s 1,2-propándiolom na jednotlivé zložky.

Extraktívnu destiláciu možno robiť za atmosférického tlaku na hlave kolóny. Pritom extraktívne rozpúšťadlo 1,2-propándiol sa spravidla nastrekuje blízko hlavy kolóny, napr. pri teplote okolia, zatiaľ čo surovina metylacetát-metanol sa väčšinou privádza do dolnej polovice kolóny, napr. zohriata na teplotu varu. Podľa zloženia suroviny a požadovanej kvality destilátu treba upraviť veľkosť kolóny, počet etáží a podmienky ako napr. nastrekované množstvá suroviny a extraktívneho rozpúšťadla, polohu nástrekových etáží, refluxný pomer a prívod tepla.

Regeneráciu 1,2-propándiolu z destilačného zvyšku extraktívnej destilácie je výhodné robiť rektifikáciou za zníženého tlaku, čím sa využije tepelný obsah tohoto destilačného zvyšku a navyše zodpovedajúcim znížením teploty varáku pri regenerácii sa zamedzuje možnosti rozkladu 1,2-propándiolu. Z charakteru rovnováhy kvapalina-para systému metanol-1,2-propándiol vyplýva, že regenerácia 1,2-propándiolu je menej náročná z hľadiska potrebného počtu teoretických etáží než extraktívna destilácia. Propylénglykol, ktorý sa odoberá z regeneračnej kolóny ako destilačný zvyšok, môže obsahovať menšie množstvá metanolu. I v tomto prípade je však použiteľný na recirkuláciu do extraktívnej kolóny, aj keď zvyšujúci sa obsah metanolu v recirkulovanom 1,2-propándiole zhoršuje podmienky extraktívnej destilácie.

Postup podľa tohoto vynálezu umožňuje rozdeliť na zložky azeotropickú zmes metylacetátu s metanolom. Rovnako úspešne možno však týmto postupom separovať metylacetát a metanol zo zmesi iného zloženia ako azeotropického, napr. i zo zmesi s vyšším obsahom metanolu, alebo dočistiť metylacetát s nižším obsahom metanolu ako zodpovedá zloženiu azeotropu.

Ďalšie podrobnosti sú zrejmé z nasledujúcich príkladov, typických, avšak nie obmedzujúcich postup podľa vynálezu.

Príklad 1

Na laboratórnom zariadení sa kontinuálnej extraktívnej destilácii za barometrického tlaku s 1,2-propándiolom podrobila surovina obsahujúca 64,2 % hmot. metylacetátu, 34,2 % hmot. metanolu, 1,6 % hmot. metylformiátu a 0,6 % hmot. vody. Použité zariadenie sa skladalo z rektifikačnej kolóny, varáku, destilačnej hlavy s elektromagnetickou reguláciou refluxu, piestových čerpadiel suroviny a extraktívneho rozpúšťadla, zásobníkov týchto látok ako i destilátu a destilačného zvyšku. Rektifikačná kolóna, varák, hlava a zásobníky boli sklenené. Vlastná rektifikačná kolóna mala vnútorný priemer 25 mm, bola naplnená kovovými špirálami priemeru 3 mm. Celková výška náplne 132 cm bola rozdelená na tri časti, ktorých dĺžka bola v smere od hlavy kolóny 19,66 a 47 cm.

Nástrek extraktívneho rozpúšťadla sa privádzal pri teplote miestnosti 24 °C medzi prvú a druhú časť, nástrek suroviny pri rovnakej teplote medzi druhú a tretiu časť kolóny. Pri dávkovaní 1,2-propándiolu 599 g/h a suroviny 198 g/h za refluxného pomeru 6 : 1 sa v ustálenom stave získal destilát, obsahujúci okrem metylacetátu 2,4 % hmot. metylformiátu, 0,2 % hmot. metanolu a 0,1 % hmot. vody, pričom výťažok bol 98,6 %, počítané na čistý metylacetát.

Príklad 2

Na podobnom laboratórnom zariadení ako v príklade 1, rozšírenom o sklenú regeneračnú kolónu s varákom, destilačnou hlavou a zásobníkom destilátu, sa spracovala zmes metylacetát-metanol, obsahujúca 70,1 % hmot. metylacetátu. Regeneračná kolóna bola rovnakého priemeru a mala rovnaký typ náplne ako extraktívna kolóna.

Zatiaľ čo extraktívna destilácia s 1,2-propándiolom sa uskutočnila za barometrického tlaku, regenerácia extraktívneho rozpúšťadla sa robila za tlaku 25 kPa na hlave regeneračnej kolóny. Počet teoretických etáží vrátane kondenzátora a varáku na extraktívnej kolóně 20, na regeneračnej kolóně 7. U extraktívnej kolóny sa nástrek extraktívneho rozpúšťadla privádzal do výšky 4. teoretickej etáže, nástrek zmesi metylacetát-metanol do výšky 12. teoretickej etáže, počítané od hlavy kolóny. Nástrek destilačného zvyšku do regeneračnej kolóny vstupoval vo výške 5. teoretickej etáže, počítané od hlavy kolóny.

V ustálenom stave pri nástreku 220 g/h suroviny o teplote 57 °C, 665 g/h extraktívneho rozpúšťadla o teplote 20 °C sa získal z extraktívnej kolóny destilát, obsahujúci 98,9 % hmot. metylacetátu a 1,1 % hmot. metanolu, pričom výťažok bol 99,4 %. Destilát z regeneračnej kolóny mal zloženie 1,3 % hmot. metylacetátu, 98,7 % hmot. metylalkoholu a stopy 1,2-propándiolu. Zloženie recirkulovaného extraktívneho rozpúšťadla sa ustálilo na 0,4 % hmot. metanolu a 99,6 % hmot. propylénglykolu.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob oddeľovania metylacetátu z jeho zmesi s metanolom extraktívnou destiláciou, vyznačujúci sa tým, že sa tieto zmesi za prídavku 1,2-propándiolu ako extraktívneho rozpúšťadla rektifikujú, pričom sa odoberá ako destilát metylacetát a ako destilačný zvyšok zmes 1,2-propándiolu a metanolu, ktorá sa ďalej spracováva.
2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že sa destilačný zvyšok, t.j. zmes 1,2-propándiolu a metanolu rektifikuje s výhodou za zníženého tlaku a získaný 1,2-propándiol sa vedie naspäť na extraktívnu destiláciu ako extraktívne rozpúšťadlo.