



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 20.12.74 (P. 176792)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 31.07.76

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1978

MKP C07c 69/54

Int. Cl.²
C07C 69/54

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
P. O. Box 10000, 01-001 Warszawa

Twórcy wynalazku: Stanisław Łuczyn, Jerzy Wasilewski, Lidia Burczyk,
Grażyna Kęsicka, Elżbieta Lipińska-Łuczyn, Michał
Stelmach, Józef Wiercioch

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej
„Blachownia”, Kędzierzyn (Polska)

Sposób wydzielania akrylanu n-butyłu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wydzielania akrylanu n-butyłu z jego mieszanin z kwasem akrylowym.

W dostępnej literaturze technicznej i patentowej brak jest danych na temat rozdzielania akrylanu n-butyłu od kwasu akrylowego, brak również danych odnośnie zawartości kwasu akrylowego w gotowym produkcie, to jest w akrylanie n-butyłu.

W opisie patentowym francuskim nr 1 341 099 podaje się sposób rozdzielania akrylanu n-butyłu od składników bardziej lotnych na drodze destylacji ekstrakcyjnej przy użyciu nitrobenzenu.

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 31 699 podano sposób oddzielania akrylanu n-butyłu od składników bardziej lotnych poprzez destylację ekstrakcyjną z zastosowaniem acetofenonu.

Natomiast opis patentowy Wielkiej Brytanii nr 959 880 podaje sposób estryfikacji wodnych roztworów kwasu akrylowego n-butanolem w obecności kwasu siarkowego i siarczanu amonu w kolumnie destylacyjnej. Do dolnej części kolumny wprowadzany jest n-butanol, do środka kolumny wodny roztwór kwasu akrylowego a na sam szczyt kolumny wodny roztwór katalizatora. Ze szczytu kolumny odbierany jest azeotrop ester n-butanol-woda, z dołu kolumny odbiera się katalizator i po przefiltrowaniu zawraca się na szczyt kolumny.

Odbiór akrylanu n-butyłu z ekstrakcji w po-

2

staci heteroazeotropu z wodą prowadzi wprowadzenie do uzyskania destylatów o małej zawartości kwasu akrylowego, jednakże dla uzyskania wysokiej konwersji kwasu akrylowego należy stosować duży nadmiar n-butanolu, co komplikuje dalsze wydzielanie ze względu na tworzący się azeotrop akrylan-n-butyłu-n-butanol.

Celem wynalazku było opracowanie sposobu wydzielania z mieszaniny poestryfikacyjnej akrylanu n-butyłu nie zawierającego nieprzereagowanego kwasu akrylowego z równoczesnym wyeliminowaniem strat kwasu akrylowego i katalizatora i zlikwidowaniem ścieków przez stosowanie zawrotów strumieni ubocznych procesu i pełne ich wykorzystanie w procesie estryfikacji i wydzielania.

Istota wynalazku polega na tym, że akrylan n-butyłu odbierany w postaci wywaru poestryfikacyjnego, zawierającego akrylan n-butyłu, około 13% wagowych n-butanolu, 1—8% wagowych β -butoksypropionianu n-butyłu, około 1,5% wagowych kwasu akrylowego, około 1% wagowego kwasu siarkowego i nieznaczne ilości kwaśnego siarczanu n-butyłu, poddaje się ekstrakcji wodnym roztworem amoniaku na kolumnie ekstrakcyjnej z równoczesnym, częściowym zawracaniem do układu ekstrakcyjnego fazy wodnej, przy zachowaniu stosunku objętościowego strumienia akrylanu n-butyłu do strumienia świeżego roztworu wodnego amoniaku jak 10—4:1. Akrylan n-butyłu wydzielają się z rafinatu odbieranego z ko-

lunny ekstrakcyjnej w znany sposób przez destylację a fazę wodną z procesu ekstrakcji poddaje się destylacji na wyparce, destylat po uzupełnieniu amoniakiem zawraca się do ekstrakcji a wywar zawierający znaczne ilości akrylanu amonu kieruje się do węzła estryfikacji, natomiast odzyskaną przy estryfikacji wodę wykorzystuje się w procesie ekstrakcji.

Sposobem według wynalazku akrylan n-butyłu odbierany jako wywar z ostatniego reaktora estryfikacji zawierający około 1% wagowych kwasu siarkowego, małe ilości kwaśnego siarczanu n-butyłu, 1—8% wagowych β -butoksypropionianu n-butyłu, około 1,5% wagowych kwasu akrylowego, 13% wagowych n-butanolu i akrylan n-butyłu poddaje się pod obniżonym ciśnieniem destylacji na wyparce cienkowarstwowej zaopatrzonej w skraplacz. Wywar zawraca się do procesu estryfikacji a destylat zawierający głównie akrylan n-butyłu z małą domieszką β -butoksypropionianu i kwasu akrylowego poddaje się w przeciwnym kierunku ekstrakcji wodnym roztworem amoniaku na kolumnie ekstrakcyjnej z częściowym nawrotem fazy wodnej. Stosunek objętościowy strumienia akrylanu n-butyłu do strumienia świeżego roztworu wodnego amoniaku utrzymuje się jak 10—4:1.

Rafinat z kolumny ekstrakcyjnej kieruje się do destylacyjnego wydzielania akrylanu n-butyłu a fazę wodną z kolumny ekstrakcyjnej poddaje się destylacji na wyparce. Fazę wodną odebraną w postaci destylatu uzupełnia się amoniakiem i zawraca się do ekstrakcji a wywar zawierający znaczne ilości akrylanu amonu kieruje się do procesu estryfikacji. Odzyskana w procesie estryfikacji woda wykorzystywana jest w procesie ekstrakcji.

Taki sposób prowadzenia procesu wydzielania akrylanu n-butyłu pozwala uzyskać produkt końcowy nie zawierający praktycznie kwasu akrylowego, pozwala uniknąć strat kwasu akrylowego i katalizatora i wyeliminować całkowicie ścieki w wyniku stosowania nawrotów strumieni ubocznych procesów wydzielania do poszczególnych węzłów estryfikacji, ekstrakcji oraz destylacji.

Przykład I. Wywar z ostatniego reaktora kaskady zawierający 0,5—1,5% wagowych kwasu siarkowego i kwaśnego siarczanu n-butyłu, 1,3—8% wagowych β -butoksypropionianu n-butyłu, 1,5% wagowych kwasu akrylowego, 13% wagowych n-butanolu i akrylan n-butyłu poddano destylacji w układzie wyparka cienkowarstewkowa-kondensator pod ciśnieniem 100 mm Hg.

Otrzymany destylat nie zawierał kwasu siarkowego i jego związków. Ze składników ciężkich zawierał 0,5% wagowych β -butoksypropionianu n-butyłu. Wywar kierowano do procesu estryfikacji. Zawierał on 2,35% wagowych kwasu siarkowego, 19,7% wagowych kwaśnego siarczanu n-butyłu, 61,03% wagowych β -butoksypropionianu n-butyłu i 16,9% wagowych składników niezidentyfikowanych.

Destylat w ilości 50 g poddano neutralizacji 50 g 3% roztworu wodnego amoniaku. Po rozdzielaniu się warstw warstwa organiczna otrzymana w ilości 45 g zawierała 0,04% wagowych kwa-

su akrylowego a warstwa wodna w ilości 53 g zawierała 1,88% wagowych kwasu akrylowego.

Przykład II. Akrylan n-butyłu oddestylowany od składników mniej lotnych, jak w przykładzie I, o składzie 1,91% wagowych kwasu akrylowego, 12% wagowych n-butanolu, 0,5% wagowych eteru n-butyłowego, w ilości 960 g poddano neutralizacji 3×116 g wodnym 3% roztworem amoniaku. Odebrano 958 g warstwy organicznej o zawartości 0,007% wagowych kwasu akrylowego i 322 g zasadowej warstwy wodnej o zawartości 3,24% wagowych kwasu akrylowego.

Przykład III. Akrylan n-butyłu jak w przykładzie I w ilości 420 g poddano neutralizacji 3×35 g wodnym 3% roztworem amoniaku, przygotowanym w ten sposób, że warstwę wodną z przykładu III zmieszano z wodą w stosunku wagowym 1:1 i uzupełniono amoniakiem do 3% wagowych. Odebrano 419 g warstwy organicznej o zawartości 0,04% wagowych kwasu akrylowego, 116 g warstwy wodnej o zawartości 5,08% wagowych kwasu akrylowego, 0,49% wagowych akrylanu n-butyłu, 2,15% wagowych n-butanolu, 0,07% wagowych kwasu octowego.

Przykład IV. Akrylan n-butyłu o zawartości 0,012% wagowych kwasu akrylowego po neutralizacji wodnym roztworem amoniaku poddano wydzielaniu na kolumnie periodycznej w temperaturze 67—68°C pod ciśnieniem 50 mm Hg i odebrano główną frakcję czystego monomeru akrylanu n-butyłu o zawartości 0,02% wagowych kwasu akrylowego i o barwie w skali Pt-Co równej 5. Wywar odebrano w temperaturze 83°C z zawartością 0,6% wagowych kwasu octowego, 0,11% wagowych kwasu akrylowego i 1,54% wagowych β -butoksypropionianu n-butyłu.

Przykład V. Akrylan n-butyłu oddestylowany od składników mniej lotnych o zawartości 3,96% wagowych kwasu akrylowego w ilości 826 g poddano neutralizacji 4×100 g wodnym 6% roztworem amoniaku przygotowanym w sposób jak poniżej. 200 g roztworu wodnego nasyconego składnikami akrylanu n-butyłu surowego z zawartością 3,24% wagowych kwasu akrylowego w postaci soli amonowej zmieszano z 200 g 12% wody amoniakalnej. Po neutralizacji otrzymano 793 g fazy organicznej o zawartości 0,025% wagowych kwasu akrylowego (według analizy miareczkowej i śladowe ilości kwasu według analizy chromatograficznej). Otrzymano 433 g fazy wodnej o zawartości 10,3% wagowych kwasu akrylowego w postaci soli amonowej.

Przykład VI. Warstwę wodną z przykładu piątego w ilości 280 g poddano destylacji prostej pod ciśnieniem 760 mm Hg, otrzymano 135 g destylatu nasyconego składnikami fazy organicznej o zawartości 0,83% wagowych kwasu akrylowego i 145 g wywaru zawierającego pozostały kwas akrylowy.

Przykład VII. Frakcję wodną z neutralizacji akrylanu n-butyłu o zawartości 10% wagowych kwasu akrylowego w postaci soli amonowej poddano destylacji prostej pod ciśnieniem 150 mm Hg, otrzymano 62,5% wagowych destylatu w temperaturze 62°C (o zawartości 0,37% wagowych

kwasu akrylowego) i 37,5% wagowych wywaru o zawartości 25% wagowych kwasu akrylowego w postaci soli amonowej.

Przykład VIII. Frakcję wodną z neutralizacji akrylanu n-butyłu o zawartości 10% wagowych kwasu akrylowego w postaci soli amonowej z 3% wolnego amoniaku poddano destylacji prostej pod ciśnieniem 150 mm Hg.

Otrzymano w temperaturze 56–60°C, 77% wagowych destylatu zawierającego 0,2% wagowych kwasu akrylowego i 25% wagowych wywaru w temperaturze 74°C o zawartości około 30% wagowych kwasu akrylowego w postaci soli amonowej.

Przykład IX. Wywary z przykładu VII i VIII poddano działaniu kwasu siarkowego i przeprowadzono destylację prostą pod ciśnieniem 80 mm Hg w temperaturze 43–46°C. Otrzymano destylat o zawartości 30% wagowych kwasu akrylowego.

Przykład X. Z destylatów jak w przykładzie VII i IX przygotowano 3%-owy roztwór amoniaku. Akrylan n-butyłu pozbawiony składników ciężkich poddano neutralizacji tak przygotowanym roztworem amoniaku przy stosunku objętościowym fazy organicznej do fazy wodnej jak 4:1 dwoma porcjami fazy wodnej. Tak neutralizowany akrylan n-butyłu zawierał 0,03% wagowych kwasu akrylowego. Wydzielona główna frakcja czystego monomeru akrylanu n-butyłu zawierała 0,01% wagowych kwasu akrylowego. Wywar zawierał 1,36% wagowych kwasu akrylowego.

Przykład XI. Akrylan n-butyłu pozbawiony składników ciężkich, zawierający 1,19% wagowych kwasu akrylowego, 8,9% wagowych n-butanolu, 0,88% wagowych β -butoksypropionianu n-butyłu, poddano ekstrakcji wodą amoniakalną na kolumnie ekstrakcyjnej wypełnionej pierścieniami ceramicznymi Raschiga na wysokość 8 metrów.

Ekstrakcję prowadzono przeciwwądowo, przy stosunku objętościowym fazy organicznej do fazy wodnej jak 3:1. Na dół kolumny dozowano akrylan n-butyłu w ilości 80–90 litrów/godz., na szczyt kolumny dozowano 16,5 litra/godz. 4,5%-owego roztworu wody amoniakalnej, do którego nawracano strumień fazy wodnej wypływającej z dołu kolumny w ilości 15 l/h, z dołu kolumny odbierano ekstrakt (faza wodna) o zawartości 6,4% wagowych kwasu akrylowego w postaci soli amonowej oraz 1,48% wagowych niezwiązanego amoniaku.

Faza wodna wchodząca do kolumny w ilości 31,5 litra/godzinę zawierała 3,36% wagowych amoniaku. Rafinat — akrylan n-butyłu opuszczający kolumnę

zawierał 0,05% wagowych kwasu akrylowego, 8,48% wagowych n-butanolu, 0,43% wagowych β -butoksypropionianu n-butyłu, 2,6% wagowych wody, po 0,5% wagowych octanu n-butyłu i eteru n-butyłowego. Tak wyekstrahowany z kwasu akrylowego akrylan n-butyłu poddano wydzielaniu w znany sposób i otrzymano monomer akrylanu n-butyłu o zawartości 0,02–0,03% wagowych kwasu akrylowego i barwie w skali Pt-Co równej 10.

Przykład XII. Wywary jak w przykładzie VI i VIII lub destylaty jak w przykładzie IX dozowano do reaktora pierwszego kaskady reaktorów w stosunku objętościowym n-butanol: woda jak 20:1, wprowadzono również wywar z przykładu I w stosunku objętościowym n-butanol: wywar jak 12:1. Całą wprowadzoną z nawrotem wodę odbierano wraz z wodą estryfikacyjną. Proces estryfikacji przebiegał bez zmian w znany sposób, zmalała jedynie konwersja do składników ciężkich.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wydzielania akrylanu n-butyłu z mieszaniny poestryfikacyjnej, zawierającej akrylan n-butyłu, około 13% wagowych n-butanolu, 1–8% wagowych β -butoksypropionianu n-butyłu, około 1,5% wagowych kwasu akrylowego, około 1% wagowych kwasu siarkowego i nieznaczne ilości kwasnego siarczanu n-butyłu, **znamienny tym**, że surowy akrylan n-butyłu otrzymany w postaci wywaru z węzła estryfikacji poddaje się na wyparce destylacji pod ciśnieniem 50–150 mm Hg, wywar z wyparki zawraca się do węzła estryfikacji a destylat poddaje się ekstrakcji wodnym roztworem amoniaku na kolumnie ekstrakcyjnej z równoczesnym częściowym zawracaniem do układu ekstrakcyjnego fazy wodnej, przy zachowaniu stosunku objętościowego strumienia akrylanu n-butyłu do świeżego wodnego roztworu amoniaku jak 10–4:1, akrylan n-butyłu z rafinatu odprowadzanego z kolumny ekstrakcyjnej wydziela w znany sposób przez rektyfikację a fazę wodną opuszczającą kolumnę ekstrakcyjną poddaje się destylacji na wyparce, destylat po uzupełnieniu amoniakiem zawraca się do kolumny ekstrakcyjnej, wywar natomiast ze znaczną zawartością akrylanu amonu kieruje do węzła estryfikacji a odzyskaną w procesie estryfikacji wodę zawraca się do procesu ekstrakcji.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wywar z destylacji wodnego ekstraktu ewentualnie poddaje się destylacji z kwasem siarkowym w celu otrzymania destylatu zawierającego kwas akrylowy.