

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY 64 959

Patent dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 04.IX.1968 (P 128 907)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Opublikowano: 10.IV.1972

Kl. 12 o, 21

MKP C 07 c 57/04



**Współtwórcy wynalazku:** Alfons Rataj, Lidia Jakubowicz, Zdzisław Maciejewski

**Właściciel patentu:** Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej, Blachownia Śląska (Polska)

## Sposób wydzielania kwasu akrylowego z poreakcyjnej mieszaniny gazowo-parowej otrzymywanej w procesie utleniania propylenu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wydzielania kwasu akrylowego z mieszaniny gazowo-parowej otrzymywanej w procesie utleniania propylenu. Z mieszaniny tej zawierającej jako produkty główne kwas akrylowy i akroleinę, wydzielą się kwas akrylowy na drodze selektywnej absorpcji w podwyższonej temperaturze.

Według znanych sposobów mieszaninę poreakcyjną z procesu katalitycznego utleniania propylenu zawierającą jako główne produkty kwas akrylowy i akroleinę obok pary wodnej oraz składników gazowych poddaje się kondensacji w wyniku której otrzymuje się roztwór wodny kwasu akrylowego zawierający akroleinę, z którego kwas akrylowy wydzielą się na drodze oddestylowania akroleiny w oddzielnym procesie technologicznym. Wymieniony sposób rozdzielenia produktów wymaga dodatkowych operacji, co przy produktach takich jak kwas akrylowy i akroleina posiadających skłonności do polimeryzacji jest nie pożądane.

Inny sposób wydzielania kwasu akrylowego z mieszaniny gazowo-parowej polega na bezpośredniej absorpcji kwasu akrylowego przy pomocy gorącej wody lub rozcieńczonego wodnego roztworu kwasu akrylowego. W wyniku absorpcji kwasu akrylowego wodą otrzymuje się wodne roztwory kwasu akrylowego zawierające znaczne ilości akroleiny. W tym przypadku nie otrzymuje się całkowitego oddzielenia kwasu akrylowego od lotnego aldehydu. Z dołu kolumny otrzymuje się rozcień-

2

czony roztwór wodny kwasu akrylowego zawierający również akroleinę natomiast w strumieniu gazowo-parowym opuszczającym kolumnę obok akroleiny odpędzane są pewne ilości kwasu akrylowego.

Według powyższego znanego sposobu uzyskuje się oddzielenie kwasu akrylowego od akroleiny z wydajnością 93—95% natomiast akroleiny od kwasu akrylowego z wydajnością 85%.

Według innego sposobu do wydzielania kwasu akrylowego z mieszaniny gazowo-parowej z procesu utleniania propylenu stosuje się organiczne rozpuszczalniki nie mieszające się z wodą. Proces prowadzi się w kolumnie rozdzielczej w podwyższonej temperaturze. Jednakże w tym przypadku pomimo osiągnięcia zadawalających wyników rozdzielenia kwasu akrylowego od akroleiny, w zależności od stosowanego rozpuszczalnika organicznego uzyskiwano organiczne roztwory kwasu akrylowego, które przy dalszym przerobieniu surowego kwasu akrylowego do lodowatego kwasu akrylowego względnie do produkowanych w przemyśle akrylanów stwarzają szereg mankamentów w procesach wydzielania wszystkich produktów finalnych o wysokich wymaganiach jakościowych. Wymieniony mankament wyeliminowano prowadząc proces rozdzielenia mieszaniny gazowo-parowej z procesu utleniania propylenu do kwasu akrylowego bez udziału substancji organicznej.

Celem wynalazku było znalezienie nowego rozwiązania metody wydzielania kwasu akrylowego od akroleiny z mieszaniny gazowo-parowej z procesu utleniania propylenu, które pozwoliłoby na uproszczenie dotychczasowego procesu przez wyeliminowanie niektórych operacji technologicznych oraz osiągnięcie większej wydajności rozdzielania kwasu akrylowego od akroleiny w wysokości 99% zarówno dla kwasu akrylowego i akroleiny.

Stwierdzono, że zastosowanie wodnych roztworów akroleiny jako absorbenta dla procesu selektywnej absorpcji mieszaniny gazowo-parowej z procesu utleniania propylenu pozwala na całkowity rozdział produktów utlenienia w nieco podwyższonej temperaturze w kolumnie rozdzielczej.

Sposobem według niniejszego wynalazku proces rozdzielania mieszaniny gazowo-parowej zawierającej kwas akrylowy, akroleinę, parę wodną i składniki gazowe polega na wstępnym ochłodzeniu produktów z temperatury około 400°C do około 140—160°C w wymienniku ciepła. Ochłodzoną mieszaninę gazowo-parową o podanej temperaturze wprowadza się do kolumny rozdzielczej zraszanej wodnym roztworem akroleiny zawierającym 0,1—10% wagowych akroleiny, korzystnie 3—6% oraz niewielkie ilości stabilizatora takiego jak hydrochinon. W przestrzeni kolumny utrzymuje się temperaturę około 40—100°C. Część wody w postaci pary wodnej oraz akroleina odpędzane są z kolumny w strumieniu gazu, natomiast kwas akrylowy z pozostałą częścią wody odbierane są z dołu kolumny jako roztwór wodny. Akroleinę z mieszaniny gazowo-parowej opuszczającej szczyt kolumny wydzielają się w oddzielnym procesie.

W wyniku prowadzenia selektywnej absorpcji wodnym roztworem akroleiny otrzymuje się wodny roztwór kwasu akrylowego nie zawierający akroleiny, który może być skierowany do procesu ekstrakcji i do przerobu na akrylany bez potrzeby dodatkowych operacji. Natomiast destylat z kolumny rozdzielczej zawierający oprócz składników gazowych i pary wodnej, akroleinę i nie zawierający kwasu akrylowego może być skierowany do procesu wydzielania akroleiny względnie do dalszego utleniania w reaktorze drugiego stopnia.

Poniższe przykłady wyjaśniają bliżej sposób według wynalazku, przy czym w celach porównawczych w przykładzie I przytoczono znany sposób wymywania kwasu akrylowego wodą.

Przykład I. Mieszaninę gazowo-parową zawierającą 29,8 g/h kwasu akrylowego, 11,3 g/h akroleiny, 154 g/h pary wodnej oraz 342 g/h składników gazowych wprowadzono w temperaturze 150°C na poziomie jednej trzeciej wysokości kolumny rozdzielczej wyposażonej w płaszczyznę grzejną

oraz wypełnionej ceramicznymi pierścieniami Raschiga. Kolumnę zraszano wodą destylowaną zawierającą 0,3% wagowych hydrochinonu oraz utrzymywano temperaturę 68—70°C na wylocie par i gazów z kolumny. Natężenie przepływu wody do wymywania wynosiło 160 g/h. Z dołu kolumny odbierano 260 g/h wodnego roztworu zawierającego 27,6 g/h kwasu akrylowego oraz 2,2 g/h akroleiny. W mieszaninie gazowo-parowej odprowadzanej z kolumny stwierdzono 9,1 g/h akroleiny oraz 2,2 g/h kwasu akrylowego.

Przykład II. Mieszaninę gazowo-parową zawierającą 16,4 g/h kwasu akrylowego, 1,6 g/h kwasu octowego, 8,6 g/h akroleiny, 82,5 g/h pary wodnej oraz 205 g/h składników gazowych wprowadzono jak w przykładzie I w temperaturze 150°C na poziomie jednej trzeciej wysokości kolumny rozdzielczej. Kolumnę zraszano z góry wodnym roztworem 6% akroleiny zawierającym 0,3% wagowych hydrochinonu oraz utrzymywano temperaturę 70°C na wylocie par i gazów z kolumny. Natężenie przepływu wodnego roztworu akroleiny reguluje się tak, aby stosunek wagowy ilości wody w absorbencie do ilości pary wodnej w mieszaninie gazowo-parowej wynosił 1 : 1. Z dołu kolumny odbiera się 145 g/h wodnego roztworu zawierającego 16,24 g/h kwasu akrylowego, 1,6 g/h kwasu octowego z śladową zawartością akroleiny. Z mieszaniny gazowo-parowej nie zawierającej kwasów wydzielają się akroleinę w znany sposób na drodze absorpcji wodą. Przez prowadzenie absorpcji kwasu akrylowego z mieszaniny gazowo-parowej zawierającej akroleinę za pomocą wody z dodatkiem lotnego składnika akroleiny, nastąpił wyraźny wzrost absorpcji kwasu akrylowego do roztworu wodnego, natomiast akroleina w ilości powyżej 99% odprowadzona została z mieszaniną gazową do układu absorpcyjnego w temperaturze 5°C.

#### Zastrzeżenie patentowe

Sposób wydzielania kwasu akrylowego z poreakcyjnej mieszaniny gazowo-parowej otrzymywanej w procesie utleniania propylenu zawierającej jako produkty główne kwas akrylowy i akroleinę, na drodze schładzania mieszaniny poreakcyjnej do temperatury 140—160°C i następnej selektywnej absorpcji w podwyższonej temperaturze za pomocą rozpuszczalników organicznych zawierających akroleinę, **znamienny tym**, że schłodzoną mieszaninę poreakcyjną poddaje się selektywnej absorpcji w temperaturze 40—100°C za pomocą roztworu wodnego akroleiny zawierającego, 0,1—10% wagowych akroleiny, korzystnie 3—6%.

**Errata do opisu patentowego nr 64959**  
**łam 2, wiersz 25**

**Jest: wydzielania wszystkich produktów finalnych**  
**powinno być: wydzielania czystych produktów finalnych**