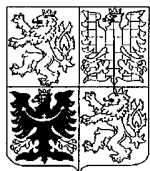


PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: 10.07.1998

(32) Datum podání prioritní přihlášky: 11.07.1997

(31) Číslo prioritní přihlášky: 1997/9714540

(33) Země priority: GB

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: 17.05.2000
(Věstník č. 5/2000)

(86) PCT číslo: PCT/GB98/02026

(87) PCT číslo zveřejnění: WO99/02480

(21) Číslo dokumentu:

2000 - 37

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 07 C 69/54

C 07 C 67/58

C 07 C 67/343

C 07 C 57/04

C 07 C 51/353

(71) Přihlašovatel:
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES
PLC, London, GB;

(72) Původce:
Harrison Stephen Patrick, Yarm, GB;
Martin John Stuart, Northwich, GB;
Parten William David, Tamebridge, GB;

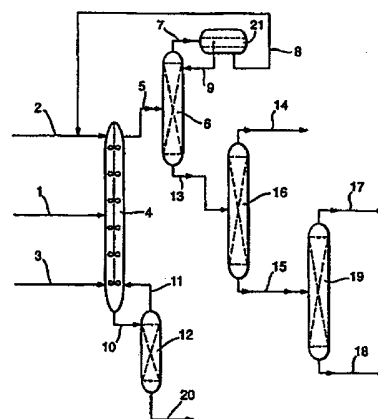
(74) Zástupce:
Hakr Eduard Ing., Přístavní 24, Praha 7,
170 00;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Zpracování směsí obsahujících formaldehyd

(57) Anotace:

Způsob odstranění formaldehydových složek z kapalného proudu karboxylové kyseliny nebo esteru karboxylové kyseliny, které tvoří dvoufázový systém s vodou, který zahrnuje krok podrobení kapalné organické směsi nejméně jednomu kroku extrakce kapalina-kapalina, kde se jako extrakční činidlo použije voda, za vzniku proudu organické fáze, který v podstatě neobsahuje formaldehyd a proudu vodné fáze, který obsahuje v podstatě všechny formaldehyd ve výstupním proudu po extrakci kapalina-kapalina. Způsob je zvláště vhodný pro snížení obsahu formaldehydu z proudu methylmethakrylátového produktu.



Zpracování směsí obsahujících formaldehyd

Oblast techniky

Předkládaný vynález se týká způsobu zpracování směsí obsahujících formaldehyd, zejména způsobu zpracování proudů methylnmethakrylátu, které obsahují formaldehyd.

Dosavadní stav techniky

Obvykle se methylnmethakrylát vyrábí průmyslově pomocí tak zvané aceton-kyanhydrinové cesty. Tento způsob je finančně náročný a obvykle se pomocí něj získá methylnmethakrylát, který je relativně drahý.

Další způsoby výroby methylnmethakrylátu jsou popsány v US-3535371, US-4336403, GB-A-1107234, JP-A-63002951, kdy tyto způsoby vyžadují kondenzaci kyseliny propionové s formaldehydem nebo methylalem (dimethoxymethanem) v přítomnosti methanolu. V těchto odkazech se však nepopisuje, jakým způsobem se methakrylátový produkt oddělí a izoluje od zbytku formaldehydu a dalších složek, které se mohou vyskytovat v proudu produktu v reaktoru.

Nyní bylo zjištěno, že zbytkový formaldehyd se může z proudu methylnmethakrylátu oddělit způsobem, který také umožňuje recyklování formaldehydu na začátek procesu kondenzace. Ačkoli se ukázalo, že předkládaný vynález je zvláště vhodný pro oddělení formaldehydu z proudu obsahujícího methylnmethakrylát, je třeba poznamenat, že způsob se může také použít pro odstranění formaldehydu z různých jiných organických směsí.

Podstata vynálezu

Předkládaný vynález tedy poskytuje způsob pro odstranění formaldehydu z kapalně organické směsi obsahující alespoň karboxylovou kyselinu nebo ester karboxylové kyseliny a formaldehydo-

vou složku, a která tvoří dvoufázovou směs s vodou, kdy způsob zahrnuje podrobení kapalně organické směsi nejméně jednomu extrakčnímu kroku kapalina-kapalina, kdy se jako extrakční činidlo použije voda, za vzniku proudu organické fáze a proudu vodné fáze tak, že proud organické fáze obsahuje výrazně sníženou koncentraci formaldehydové složky ve srovnání s kapalnou organickou směsí.

Formaldehydovými složkami se rozumí, že formaldehyd v kapalném proudu je běžně přítomen ve formě aduktu s vodou nebo polární organickou sloučeninou, jako jsou alkoholy. Běžně se volný formaldehyd vyskytuje ve formě lehkého plynu a netvoří tedy součást kapalně směsi. Odkazy na formaldehyd tedy zahrnují formaldehydové složky, které jsou adukty formaldehydu se složkami kapalně směsi nebo s vodou.

Pro extrakci formaldehydu z proudu kapaliny se používá voda, ale nemusí to být čistá voda. Použitá voda může obsahovat malé množství rozpuštěných sloučenin, které výrazně neovlivňují extrakci formaldehydových složek do vodné fáze. Při provádění výrobního procesu, který zahrnuje proces odstranění formaldehydu podle vynálezu, se může jako vodné extrakční činidlo podle vynálezu běžně a ekonomicky použít proud vody z jiné části procesu. Vhodnost jakéhokoli konkrétního proudu vody pro použití jako extrakční činidlo se může snadno určit pomocí analýzy nebo pokusu. S výhodou je složení tohoto proudu vody známé a obsahuje sloučeniny, které jsou přítomny v organickém proudu, nebo které lze snadno odstranit z organického proudu. Podle vynálezu se tedy může použít voda, která obsahuje malé množství rozpuštěných sloučenin, například stopy organických látek.

Koncentrace formaldehydu ve výstupu proudu organické fáze z kapalinové extrakce je s výhodou $< 10 \%$, výhodněji $< 5 \%$ a zejména $< 1 \%$ koncentrace formaldehydu v nezpracované směsi

obsahující formaldehyd. Koncentrace formaldehydu v organickém výstupu se stanoví pomocí zařízení a použitých postupů, například počtu pater, úrovně míchání nebo dosaženého rozdělení, a tak dále. Pomocí vhodného provedení způsobu se může dosáhnout konečné koncentrace daleko nižší než 1 % výchozí koncentrace.

Kapalná organická směs se podrobí nejméně jednomu stupni extrakce kapalina-kapalina. S výhodou se provede více než jeden stupeň extrakce kapalina-kapalina, například jeden až dvacet, s výhodou jeden až deset stupňů extrakce kapalina-kapalina, ačkoli počet potřebných stupňů bude záviset na povaze a relativním poměru sloučenin ve směsi. Pokud uvádíme separační stupně, míníme tím teoretické stupně. Určité vybavení procesu, například rotační disková kontrakční kolona, představuje kontinuum jedné z fází tak, že definované fyzikální stupně nemusí být zřejmé, ačkoli lze vypočítat teoretické stupně.

Ačkoli se může použít vodná fáze z alespoň jednoho extrakčního stupně kapalina-kapalina, s výhodou se vodná fáze podrobí dalšímu nejméně jednomu extrakčnímu stupni kapalina-kapalina, kdy se smísí s vhodnou organickou kapalinou a z vodného proudu se tak extrahují (stripují) organické sloučeniny jiné než formaldehyd. Mezi vhodné kapaliny patří nepolární organická rozpouštědla, která jsou nemísitelná s vodou, jako jsou alkyly, například benzín, hexan, heptan, jiné vyšší alkany nebo ethery nebo jiná organická rozpouštědla. S výhodou extrakční stupeň kapalina-kapalina zahrnuje protiproudý způsob, kdy se organický proud vede jako protiproud k vodě tak, že extrakce formaldehydu do vodné fáze a stripování organických látek z vodné fáze do organického rozpouštědla může probíhat v jedné operaci. Při použití tohoto uspořádání se směs obsahující formaldehyd přivádí mezi proudem vody a organickým proudem, s výhodou přibližně centrálně mezi oběma proudy, které tvoří protiproud. Výhodný protiproud se může obvykle ustanovit ve

známé extrakční aparatury kapalina-kapalina, jako je rotační diskový kontraktor nebo kaskáda směšovačů-odlučovačů.

Jak je popsáno výše, způsob zpracování podle předkládaného vynálezu je vhodný pro odstranění formaldehydu z kapalných organických směsí obsahujících formaldehyd, což je produkt způsobu výroby alkylesteru kyseliny akrylové (například methylnmethakrylátu), kdy ~~se~~ alkylester alkanové kyseliny reaguje s methanolem a formaldehydem v přítomnosti katalyzátoru. Ukázalo se, že jednou výhodnou aplikací podle předkládaného vynálezu je odstranění formaldehydu z proudu obsahujícího methylnmethakrylát, kde je přítomen formaldehyd, například který se získá způsobem výroby methylnmethakrylátu z kondenzační reakce methylpropionátu s formaldehydem a methanolem na vhodném katalyzátoru.

Podle předkládaného vynálezu tedy poskytujeme způsob výroby methylnmethakrylátu, který zahrnuje následující kroky:

- (i) reakci propionové kyseliny nebo jejího esteru s formaldehydem nebo jeho prekurzorem při kondenzačním reakčním kroku za vzniku proudu plynného produktu obsahujícího methylnmethakrylát, zbytek formaldehydu, zbytek kyseliny propionové nebo jejího esteru a vedlejší produkty;
- (ii) zkapalnění alespoň části proudu plynného produktu za vzniku kapalného proudu produktu obsahujícího téměř všechny methylnmethakrylát, zbytek formaldehydu, vedlejší produkty a stopy zbytkové kyseliny propionové nebo jejího esteru;
- (iii) podrobení kapalného proudu produktu nejméně jednomu stupni extrakce kapalina-kapalina, kde se jako extrakční činidlo použije voda, za vzniku proudu organické fáze, které téměř neobsahuje formaldehyd a vodné fáze, která obsahuje téměř všechny zbytkový formaldehyd.

Methylmethakrylát se s výhodou vyrábí pomocí kondenzace methylpropionátu s formaldehydem nebo jeho prekurzorem, například methylalem, a částečně pomocí kondenzace methylpropionátu s formaldehydem. Mezi vedlejší produkty reakce patří voda, diethylketon (DEK), kyselina propionová (PA), kyselina methakrylová (MAA) a methylisobutyrát (MIB). Reakce se s výhodou provádí v přítomnosti methanolu. Methanol může také vznikat v reaktoru jako produkt postranní reakce, například reakce methylesterů kyseliny propionové a kyseliny methakrylové s vodou v nástřiku. Proto může také plynný proud obsahovat methanol.

Kondenzační reakce se s výhodou provádí v přítomnosti katalyzátoru. Mezi vhodné katalyzátory patří alkalické kovy a kovy alkalických zemin, popřípadě zakotvené na vhodných nosičích, například cesiový katalyzátor nanesený na oxidu křemičitém.

Kondenzační reakce se může provádět při jakékoli vhodné teplotě a tlaku. Typicky se kondenzační reakce provádí při teplotě 250 až 400 °C a s výhodou 300 až 375 °C. Kondenzační reakce se typicky provádí při tlaku 10^4 až 10^6 N·m⁻² a s výhodou 10^5 až 10^6 N·m⁻².

Plynný proud produktu se zkapalní, například rychlým ochlazením, kondenzací nebo jiným způsobem, který je odborníkům v této oblasti pro tento proces známý, tak, že plynný proud produktu se ochladí do takové míry, že zkapalní methylmethakrylát a odebírá se jako kapalný proud produktu. Nejpravděpodobnější je, že tento proud nebude čistý a že budou také v kapalném proudu produktu přítomny další složky přítomné v proudu produktu v reaktoru. Kromě toho bude kapalný proud také pravděpodobně obsahovat zbytky reaktantů, tj. methylpropionát, methanol a formaldehyd. Je zejména pravděpodobné, že když se formaldehyd ochladí, bude reagovat za vzniku aduktu s vodou a methanolem a tyto adukty budou přítomny s MMA v proudu

kapalného produktu. Je možné upravit ochlazení a kondenzaci takovým způsobem, že vznikne několik proudů o různém složení místo proudu kapalného produktu obsahujícího MMA. Tyto další proudy se mohou recyklovat do kondenzačního reaktoru, dále zpracovat nebo odstranit jako kapalný odpad.

Extrakční krok kapalina-kapalina se s výhodou provádí v zařízení, které je určeno pro protiproudý tok vody a organické kapaliny, čímž se zabrání ztrátám organických složek jiných než je formaldehyd z vodného extraktu. Ačkoli se mohou použít organické kapaliny uvedené výše, výhodnou kapalinou pro tento účel je methylpropionát, který je již přítomen při způsobu, a který se znovu použije při způsobu výroby methylnmethakrylátu.

Vodný proud bude z extraktoru vytékat nasycený organickými látkami a organický proud bude vytékat nasycený vodou a s výhodou se oba proudy budou destilovat za odstranění organických sloučenin a vody, v tomto pořadí, přičemž se tyto složky mohou znovu použít v extraktoru. Po destilaci se vodný proud může odvést jako odpadní kapalina, ale může obsahovat významné množství formaldehydových aduktů, a tak může být výhodné dále tento proud zpracovat a recyklovat formaldehyd do kondenzačního reakčního kroku.

Zjistili jsme, že rozdělení formaldehydu mezi organickou a vodnou fází se zlepší, když je koncentrace methanolu v kapalném proudu, který se dělí, relativně nízká. To znamená, že malé množství methanolu v kapalném proudu produktu zvýhodňuje převedení formaldehydu do vodné fáze, tj. rozdělovací koeficient formaldehydu (definovaný jako poměr koncentrace formaldehydu v organické fázi ku koncentraci formaldehydu ve vodné fázi) je relativně nízký. S výhodou je koncentrace methanolu v kapalném proudu produktu nižší než 5 % hmotnostních, výhodněji nižší než 2,5 %, zejména nižší než 1 % hmotnostní. Alespoň část přebytku methanolu v kapalném proudu produktu,

pokud je přítomen, se proto s výhodou před zpracováním pomocí extrakce kapalina-kapalina odstraní například pomocí destilace nebo změnou podmínek, za kterých se proud produktu z reaktoru zkapalňuje nebo jiným způsobem. Přebytek methanolu se může běžně odstranit s částí přebytku methylpropionátu pomocí oddestilování azeotropické směsi methylpropionátu a methanolu a jejím navrácením do reaktoru.

Vynález je dále ilustrován příkladem uvedeným na obrázku 1, který ukazuje schéma oddělení methylemethakrylátu od formaldehydu a dalších sloučenin za použití extrakce kapalina-kapalina.

Na obrázku 1 se plynný proud z reaktoru (nezobrazen), ve kterém se vyrábí methylemethakrylát (MMA) pomocí kondenzační reakce mezi methylpropionátem (MeP), methanolem a formaldehydem, ochladí za vzniku kapalného proudu produktu 1 obsahujícího MMA, formaldehyd, methanol, MeP, vodu, methylišobutyryát (MIB), kyselinu propionovou (PA), kyselinu methakrylovou (MAA) a diethylketon (DEK), přivede se do extraktoru 4 kapalina-kapalina, do kterého se také přivede proud vody 2 a proud MeP 3. Extraktor kapalina-kapalina rozdělí přivedené proudy na organický proud 5 a vodný proud 10. Organický proud 5 obsahuje MeP, MMA, PA, MIB a DEK přivedené do extraktoru a obsahuje rovnovážné množství vody. Vodný proud 10 obsahuje vodu a formaldehyd (ve formě aduktu s vodou a methanolem) a také obsahuje rovnovážné množství méně polárních molekul, zejména MeP. V tomto systému se methanol rozděluje mezi organický a vodný proud a je pravděpodobně rozpustnější ve vodné fázi než v organické fázi.

Organický proud 5 se přivede do destilační kolony 6 pro odstranění vody. Horní produkt z 6 kondenzuje za vzniku dvou kapalných fází, které se rozdělí v usazováku 21. Vodná vrstva 8 se recykluje do horní části extraktoru a organická vrstva 9

se refluxuje zpět do 6. Proud ze dna 6 se přivede do destilační kolony 16, kde se MeP oddělí jako hlavový produkt 14. Část tohoto proudu se může recyklovat zpět do extraktoru a použít jako organická náplň 3 a zbytek se může znovu přivést do kondenzačního reaktoru.

Produkt ze dna destilační kolony 16 se přivede do destilační kolony 19. Proud 17 je hlavový produkt z 19 a obsahuje MMA a složky, které vřou podobně jako MMA, jako je DEK a MIB. Tento produkt se může dále čistit například pomocí destilace, čímž se zvýší čistota MMA. Produkt ze dna 19 je proud 18, který obsahuje molekuly těžší než MMA, například PA a MAA. Tento proud se může znovu přivést do kondenzačního reaktoru.

Vodný proud 10 se přivede do horní části destilační kolony 12 a působí jako reflux v této koloně. Proud 11 je kondenzovaný hlavový produkt z 12 a přivádí se na dno extraktoru 4. Produkt ze dna 12 obsahuje vodu a formaldehydové adukty a může se buď odvést jako odpadní proud nebo se může dále zpracovat za oddělení vody tak, že se formaldehydové adukty mohou recyklovat do kondenzačního reaktoru.

Vynález bude dále ilustrován pomocí příkladů.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Připraví se zásobní roztok obsahující následující složky: 13,4 % hmotnostního formaldehydu, 19,56 % hmotnostního methanolu, 28,42 % hmotnostního methylpropionátu, 18,33 % hmotnostního methylnmethakrylátu, 20,29 % hmotnostního vody. 100 ml tohoto roztoku se smísí se 100 ml demineralizované vody. U vzniklé směsi se potom nechají rozdělit vrstvy na první organickou a první vodnou vrstvu. Část první organické fáze se odejme a provede se další extrakce stejným objemem demineralizované vody za vzniku druhé organické a druhé vodné fáze.

Odebere se část první vodné fáze a provede se další extrakce zásobním roztokem za vzniku třetí organické a třetí vodné fáze. Určí se složení organických a vodných fází a výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1

	První organická fáze	První vodná fáze	Druhá organická fáze	Druhá vodná fáze	Třetí organická fáze	Třetí vodná fáze
Objemová % extrakce	21,3	78,8	45	55	23,9	76,1
Složení fáze hmotnost/hmotnost %						
Formaldehyd	2,3	7,8	0,4	0,3	4,4	11,5
Methanol	3	11,6	0,6	2,1	6,3	17,8
Methylpropionát	48,8	4,8	49,8	3	45,5	7,4
MMA	36,8	1,3	39,9	0,8	32,6	2,6
Voda	9,1	74,4	9,4	93,8	11,2	60,6

Příklad 2

Připravily se tři zásobní roztoky methylmethakrylátu obsahující formaldehyd, methanol, methylpropionát, vodu a další nečistoty, obsahující asi 15 %, 7,5 % a 2 % hmotnostní methanolu. Složení jsou uvedena v tabulce 2. Množství methylpropionátu se upravilo tak, aby se množství methanolu měnilo tak, aby se simulovalo odstraňování methylpropionátu s methanolem jako azeotropická směs.

Tabulka 2

Složky	Roztok A (% hmot.)	Roztok B (% hmot.)	Roztok C (% hmot.)
HCHO	7,12	4,3	3,31
Methanol	1,9	7,4	14,9
Methylpropionát	35,7	44,9	52,8
Methylisobutyrát	0,04	0,04	0,03
MMA	32	25,6	15,6
Kyselina propionová	4,39	3,51	2,15
Kyselina methakrylová	0,19	0,14	0,08

Voda	18,6	14,1	11,1
------	------	------	------

Tabulka 3

Nástřik: Poměr vody	% methanol	Rozděl. koef. HCHO	Rozděl. koef. methyl- methakrylát	Relativní roz- děl. koef. MMA/HCHO
2	2	0,1	60,4	604
2	7,5	0,23	29,6	129
2	15	0,31	37,6	121
1	2	0,12	68,5	571
1	7,5	0,23	47,1	205
1	15	0,39	19,4	50
0,5	2	0,05	57,6	1,152
0,5	7,5	0,18	59,4	330
0,5	15	0,15	38	253

Přívodní směsi se promyjí vodou za použití jednostupňové jednotky směšovač-odlučovač ve třech různých vsádkách poměrů promývací vody. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 3. Výsledky ukazují, že jak se snižuje podíl methanolu v nastříkované směsi, rozdělovací koeficient formaldehydu mezi organickou a vodnou fází (definovaný jako poměr koncentrace formaldehydu v organické fázi ku koncentraci formaldehydu ve vodné fázi) se snižuje tak, že více formaldehydu přechází do vodné fáze, když se sníží koncentrace methanolu. Naproti tomu rozdělení methylmethakrylátu do organické fáze se zvyšuje při nízkých koncentracích methanolu, takže oddělení methylmethakrylátu z formaldehydu je významně zvýšeno při relativně malých koncentracích methanolu.

Příklad 3

Pětistupňová extrakční jednotka směšovač-odlučovač se do poloviny buněk naplní těžší fází, potom se doplní lehčí fází až do úplného naplnění buněk. Sepnou se pumpy pro lehčí a těžší fází, a potom míchadla/rotory ve směšovači-odlučovači. Průtoky všech fází jsou stejné a jsou nastaveny tak, aby se dosáhlo 60minutové doby setrvání v celém směšovači-odlučovači.

Při tomto pokusu byla těžší fáze voda, naplněná do buňky 1, a lehčí fáze byla methylpropionát, naplněná do buňky 5. Rovnováha v směšovači-odlučovači se nechávala ustanovit asi 60 minut.

Z kyseliny propionové a vody se připraví vodný roztok 4,4 % hmotnostních kyseliny propionové a přesné množství se určí pomocí titrace 0,0095N roztokem hydroxidu sodného. Roztok 4 % hmotnostních formaldehydu v methylpropionátu se připraví extrakcí 35 % hmotnostních roztoku formalinu do methylpropionátu. Když se směšovač-odlučovač ustálí, ve směšovači-odlučovači se vymění destilovaná voda za roztok kyseliny propionové a methylpropionát naplněný do směšovače-odlučovače se vymění za methylpropionát obsahující formaldehyd. Konečné vzorky vodného výstupu z cely 5 a methylpropionátového výstupu z cely 1 se analyzují na formaldehyd pomocí titrace za použití siřičitanu sodného, jak je popsáno v „Formaldehyde“ od J.F. Walker (Reinold/Chapman and Hall 1964 - ACS monograph series 159) a na kyselinu propionovou titrací NaOH. Výsledky v % hmotnostních jsou uvedeny v tabulce 4.

Tabulka 4

	Kyselina propionová		Formaldehyd	
	Cela 5	Cela 1	Cela 5	Cela 1
Vodná vrstva	0,04 %	2,02 %	5,42 %	0,01 %*
Organická vrstva	0,02 %	4,18 %	0,69 %	0,01 %*
Rozděl. koeficient buňky	0,5	2,07	0,127	1*
Celkový MS rozdělovací koeficient		104,5		0,00185

Výsledky označené * znamenají, že mez detekovatelnosti formaldehydu pomocí použité titrační metody byla 0,01 %. Výsledky ukazují, že formaldehyd se může extrahovat z organického proudu do vody bez ztráty organické kyseliny ve vodné fázi.

Příklad 4

Jednotka směšovač-odlučovač použitá v příkladu 3 se naplní protiproudem methylpropionátu a vody, jak je popsáno v příkladu 3, přičemž se oba proudy dávkují při rychlosti 3 ml/min a nechají se usadit do rovnovážného stavu. Připraví se organická směs obsahující složky uvedené v tabulce 5 a plní se do stupně 3 směšovače-odlučovače při rychlosti 6 ml/min. Z cel 1 a 5 se odebíraly vzorky a analyzovaly se pomocí plynové chromatografie. Koncentrace formaldehydu se určila také pomocí sulfitové titrace, jak je popsáno v příkladu 3. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 5. Výsledky uvedené pro formaldehyd jsou získány pomocí titrace. Výsledky ukazují, že formaldehyd ze směsného organického proudu se může extrahovat do vodného proudu bez výrazné ztráty jiných organických složek z organické směsi.

Tabulka 5

	% hmot. ve směsi	% hmot. ve vodném výstupu	% hmot. v organickém výstupu
Methylpropionát	65	7,82	68,3
Methylmethakrylát	15	0	10,67
Diethylketon	5	0	3,45
Kyselina methakrylová	5	0,01	3,28
Kyselina propionová	5	0,03	2,92
Formaldehyd	2	3,06	0,18
Voda	2,5	90,6	10,87
Methanol	0,5	0,44	0,32

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob odstranění formaldehydových složek z kapalně organické směsi obsahující alespoň karboxylovou kyselinu nebo ester karboxylové kyseliny a formaldehydové složky, která tvoří dvoufázovou směs s vodou, v y z n a č u j í c í s e t í m , že zahrnuje krok podrobení kapalně organické směsi nejméně jednomu extrakčnímu stupni kapalina-kapalina, kde se jako extrakční činidlo použije voda, za vzniku proudu organické fáze a proudu vodné fáze tak, že proud organické fáze obsahuje významně sníženou koncentraci formaldehydové složky ve srovnání s kapalnou organickou směsí.
2. Způsob podle nároku 1 v y z n a č u j í c í s e t í m , že jmenovaný proud organické fáze obsahuje méně než 2,5 % hmotnostní formaldehydu.
3. Způsob podle nároku 2 v y z n a č u j í c í s e t í m , že koncentrace formaldehydu ve jmenovaném proudu organické fáze je nižší než 10 % koncentrace formaldehydu ve jmenované kapalně organické směsi.
4. Způsob podle nároku 3 v y z n a č u j í c í s e t í m , že proud organické fáze obsahuje méně než 0,5 % hmotnostního formaldehydu.
5. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 4 v y z n a č u j í c í s e t í m , že se provede jeden až dvacet po sobě následujících stupňů extrakce kapalina-kapalina.
6. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 5 v y z n a č u j í c í s e t í m , že dále zahrnuje krok, při kterém se proud vodné fáze uvede do styku s organickým rozpouštědlem, které tvoří při smísení s vodou oddělenou fází.

7. Způsob podle nároku 6 v y z n a č u j í c í s e t í m , že extrakční stupeň kapalina-kapalina zahrnuje protiproudý proces, kde se proud jmenovaného organického rozpouštědla vede jako protiproud k vodě a proud kapalně karboxylové kyseliny nebo esteru karboxylové kyseliny se přivádí do procesu ve stupni mezi proudem nástřiku organického rozpouštědla a proudem vodného nástřiku.
8. Způsob podle kteréhokoli z nároků 6 nebo 7 v y z n a č u j í c í s e t í m , že jmenované organické rozpouštědlo obsahuje methylpropionát.
9. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 8 v y z n a č u j í c í s e t í m , že jmenovaný proud kapalně karboxylové kyseliny nebo esteru karboxylové kyseliny obsahuje methanol a alespoň část methanolu se z kapalného proudu produktu odstraní před procesem extrakce kapalina-kapalina.
10. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 9 v y z n a č u j í c í s e t í m , že jmenovaný proud karboxylové kyseliny nebo esteru karboxylové kyseliny obsahuje nejméně 5 % hmotnostních methylnmethakrylátu.
11. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 10 v y z n a č u j í c í s e t í m , že jmenovaný proud karboxylové kyseliny nebo esteru karboxylové kyseliny obsahuje nejméně 20 % hmotnostních methylpropionátu.
12. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 11 v y z n a č u j í c í s e t í m , že jmenovaný kapalný proud karboxylové kyseliny nebo esteru karboxylové kyseliny obsahující formalddehyd je produkt způsobu přípravy alkylesteru kyseliny akrylové, kdy se alkylester alkanové kyseliny reaguje s methanolem a formaldehydem v přítomnosti katalyzátoru.
13. Způsob podle nároku 12 v y z n a č u j í c í s e t í m , že jmenovaný kapalný proud karboxylové kyseliny nebo esteru

karboxylové kyseliny obsahující formaldehyd je produkt způsobu přípravy methylnmethakrylátu pomocí reakce methylpropionátu s formaldehydem a methanolem v přítomnosti katalyzátoru.

14. Způsob přípravy methylnmethakrylátu v y z n a č u j í c í s e t í m , že zahrnuje následující kroky:

- (i) reakci kyseliny propionové nebo jejího esteru s formaldehydem nebo jeho prekurzorem v kondenzačním reakčním stupni za vzniku plynného proudu produktu obsahujícího methylnmethakrylát, zbytek formaldehydu, zbytek kyseliny propionové nebo jejího esteru a vedlejší produkty;
- (ii) zkapalnění alespoň části plynného produktu za vzniku kapalného proudu produktu obsahujícího v podstatě všechny methylnmethakrylát, zbytek formaldehydu, vedlejší produkty a zbytek kyseliny propionové nebo jejího esteru;
- (iii) podrobení kapalného proudu produktu nejméně jednomu stupni extrakce kapalina-kapalina, kdy se jako extrakční činidlo použije voda, za vzniku proudu organické fáze, která v podstatě neobsahuje formaldehyd a proudu vodné fáze, která obsahuje v podstatě všechny zbytek formaldehydu.

Obr. 1

