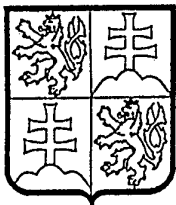


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

PATENTOVÝ SPIS 276 224

(21) Číslo přihlášky : 945-89.D

(22) Přihlášeno : 14 02 89

(30) Prioritní data :

(13) Druh dokumentu : B 6

(51) Int. Cl.⁵ :
C 07 69/54

(40) Zveřejněno : 15 01 92

(47) Uděleno : 21 02 92

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku : 15 04 92

(73) Majitel patentu : CHEMICKÉ ZÁVODY SOKOLOV, a.s., SOKOLOV

(72) Původce vynálezu : MAKOVÍČKA MIROSLAV ing.,
PIKAL FRANTIŠEK, SOKOLOV

(54) Název vynálezu : Způsob regenerace katalyzátoru esterifikace

(57) Anotace :

Způsob regenerace kyselého katalyzátoru esterifikace při výrobě esterů kyseliny akrylové nebo metakrylové a primárních či sekundárních alkoholů se 4 až 6 atomy uhlíku v molekule. Spojuje se fáze předčištění alkoholu, která se provádí azeotropickou destilací alkoholu s přidavkem vody s regenerací kyselin tím, že se 40 až 100 % vodného refluxu nahradí nástřikem 50 až 100 % vodného roztoku kyselin vzniklého extrakcí surové reakční kapaliny do vody. Voda se ze systému odstraňuje destilací při regeneraci alkoholu z vodného roztoku, přičemž takto získaná směs alkoholu a nečistot se vrací zpět do procesu na předčištění alkoholu. Při výrobě butylakrylátu jsou v jednostupňovém extraktoru kyselina p-toluensulfonová a kyselina akrylová vypírány do vody. 90 % tohoto roztoku se vede do kolony na předčištění n-butanolu, kde nahrazuje zcela vodný reflux. Vodná část heterogenního azeotropu se společně se zbylými 10 % roztoku kyselin vedou do kolony na regeneraci n-butanolu. Takto zregenerovaný alkohol je společně s nečistotami veden zpět do kolony na čištění alkoholu. Při stejném zařízení se nahradí n-butanol iso-butanolem a do kolony na předčištění alkoholu se vede 100 % vodného roztoku kyselin.

Vynález se týká způsobu regenerace katalyzátoru esterifikace kyseliny p-toluensulfonové nebo sírové při výrobě esterů kyseliny akrylové nebo metakrylové a primárních či sekundárních alkoholů se 4 až 6 atomy uhlíku v molekule.

Je známo připravovat estery kyseliny akrylové a metakrylové a vyšších alkoholů esterifikací kyseliny alkoholem v kapalně fázi pomocí kyselých katalyzátorů (např. kyselina sírová, kyselina p-toluensulfonová).

Katalyzátor a kyselina (met)akrylová, která nezreagovala, se ze surového esteru odstraňují vypíráním do vody nebo neutralizací alkalickými činidly (např. patent CS 176 915) nebo kombinací obou těchto způsobů, přičemž ve vodě rozpuštěný alkohol se regeneruje destilací. Nevýhodou je ztráta nezreagované kyseliny a katalyzátoru. Při jiných postupech se do vody vyextrahovaný katalyzátor esterifikace vrací zpět do reakční sekce. Zde se voda oddestilovává buď pomocí azeotropického přídavného unašeče vody (benzén, toluen a pod.) nebo v podobě azeotropu tvořeného vedle vody ještě alkoholem a esterem. Způsobu s přídavkem unašeče vody se používá též ve specializovaném zařízení, kdy se fáze regenerace katalyzátoru odděluje od vlastní reakce. Nevýhodou těchto způsobů jsou zvýšené nároky na energii potřebnou pro oddestilování vody a nutnost konstrukčních změn zařízení nebo zařízení nová.

Je známo čistit alkoholy se 4 až 6 atomy uhlíku v molekule azeotropickou destilací s přídavkem malého množství vody. V tomto případě je heterogenní azeotrop po zkondenzování vrácen v podobě vodného a organického refluxu a částečně odváděn jako odpad nebo na další zpracování. Toho se využívá např. v kolónách na předčištění alkoholu, které jsou často součástí zařízení na výrobu esterů a jejich provoz vyžaduje značné náklady na energii.

Předmětem tohoto vynálezu bylo vypracovat technologicky jednoduchý postup regenerace kyselého katalyzátoru esterifikace při výrobě esterů kyseliny (met)akrylové v investičně a provozně nenáročném zařízení, které by větší měrou odstraňoval nedostatky dosavadních postupů. Přednosti vynálezu jsou zřejmé z postupu dále uvedeného.

Způsob regenerace kyselého katalyzátoru esterifikace kyseliny p-toluensulfonové nebo sírové při výrobě esterů kyseliny akrylové nebo metakrylové a primárních či sekundárních alkoholů se 4 až 6 atomy uhlíku v molekule, přičemž tento alkohol tvoří s vodou heterogenní azeotrop, v přítomnosti kyselých reagujících katalyzátorů spočívá podle vynálezu v tom, že se katalyzátor esterifikace ze surového esteru odstraňuje extrakcí vodou a alkohol se předčišťuje azeotropickou destilací, přičemž 50 až 100 % vodného roztoku katalyzátoru vzniklého extrakcí surového esteru nahradí ze 40 až 100 % vodný reflux při čištění alkoholu a ve vodě obsažené kyseliny přecházejí do proudů čistého alkoholu. Alkohol obsažený ve vodní fázi po zkondenzování destilátu při čištění alkoholu se regeneruje destilací a vrací se zpět do procesu na předčištění alkoholu.

Jak plyne z výše uvedeného, reakce probíhá v kapalně fázi a kyseliny jsou ze surového esteru odstraňovány extrakcí do vody, to vše za současného předčišťování alkoholu azeotropickou destilací s přídavkem vody do nástřiku alkoholu. Snížení energetických nároků na regeneraci katalyzátoru esterifikace ve srovnání s dosud známými způsoby regenerace, bez nároků na přídavné zařízení, se dosahuje tím, že část vodného refluxu v procesu na předčištění alkoholu se nahradí nástřikem roztoku kyselin ve vodě z extrakční části jednotky, přičemž regenerované kyseliny přecházejí do čistého alkoholu a odtud jsou vedeny s dalšími surovinami do reakční sekce. Alkohol obsažený ve vodné fázi zkondenzovaného azeotropu je nutné regenerovat, v opačném případě dochází ke ztrátám cenné suroviny. S výhodou se pro tyto účely využije destilační kolona na regeneraci ve vodě rozpuštěného alkoholu. Toto zařízení bývá běžnou součástí výše popsaných technologických linek. Vedle alkoholu však vodná fáze obsahuje značné množství nečistot. Proto je regenerovaný alkohol společně s nečistotami vrácen zpět do procesu na čištění alkoholu.

Bližší objasnění způsobu podle vynálezu je dále uvedeno na příkladech provedení.

Příklad 1

Výrobní zařízení na výrobu butylakrylátu se sestává z rektifikační kolony na předčištění n-butanolu, reakční sekce a extrakční sekce. N-butanol je veden společně s nástřikem vody v množství 1 % vody na celkové množství alkoholu do kolony, která slouží na předčištění alkoholu. Patní proud čistého alkoholu se společně s katalyzátorem esterifikace, kterým je kyselina p-toluensulfonová, inhibitorem polymerace (hydrochinon) a kyselinou akrylovou vedou do kaskády míchaných reaktorů. Surový ester je veden do jednostupňového extraktoru, ve kterém se surová kapalina intenzivně mísí s vodou. Po odseparování vodné a organické vrstvy se organická vrstva dále čistí, 10 % vodné vrstvy se vede do kolony na regeneraci alkoholu. 90 % vodné vrstvy se vede jako vodný reflux do předčišťovací kolony alkoholu. V této koloně přecházejí nezreagovaná kyselina akrylová a kyselina p-toluensulfonová do patního proudu a odtud do reaktoru, kde např. kyselina p-toluensulfonová nahrazuje 90 % z čerstvého nástřiku katalyzátoru. Destilát z předčišťovací kolony alkoholu, který je tvořen heterogenním azeotropem butanol - voda - nečistoty po zkondenzování a odseparování vodné a organické fáze je v podobě organického refluxu vrácen zpět do kolony a částečně odváděn z výrobního zařízení jako odpad. Alkohol obsažený ve vodné vrstvě je regenerován v koloně na regeneraci alkoholu, zregenerovaný alkohol se vrací zpět do kolony na předčišťování alkoholu jako přídavek k organickému refluxu.

Příklad 2

Použije se stejného zařízení jako v příkladě 1, přičemž se místo n-butanolu použije iso-butanol, jako katalyzátor kyselina sírová. Zde se přidává do nástřiku čerstvého alkoholu do kolony na předčištění alkoholu 0,1 % vody na celkové množství čerstvého alkoholu. Surový ester je z kaskády reaktorů veden do diskového extraktoru. 100 % vodné fáze vzniklé extrakcí je vedeno do hlavy kolony na předčištění alkoholu, kde působí jako vodný reflux.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob regenerace katalyzátoru esterifikace kyseliny p-toluensulfonové nebo sírové při výrobě esterů kyseliny akrylové nebo metakrylové a primárních či sekundárních alkoholů se 4 až 6 atomy uhlíku v molekule, přičemž tento alkohol tvoří s vodou heterogenní azeotrop, v přítomnosti kysele reagujících katalyzátorů, vyznačený tím, že se katalyzátor esterifikace ze surového esteru odstraňuje extrakcí vodou a alkohol se předčišťuje azeotropickou destilací, přičemž 50 až 100 % vodného roztoku katalyzátoru vzniklého extrakcí surového esteru nahradí ze 40 až 100 % vodný reflux při čištění alkoholu a ve vodě obsažené kyseliny přecházejí do proudu čistého alkoholu.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že alkohol obsažený ve vodní fázi po zkondenzování destilátu při čištění alkoholu se regeneruje destilací a vrací se zpět do procesu na předčištění alkoholu.