



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 23.12.74 (P. 176791)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 31.07.76

Opis patentowy opublikowano: 31.10.1978

MKP C07c 69/54

Int. Cl.²
C07C 69/54

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Jerzy Wasilewski, Stanisław Łuczyn, Edward Grzywa, Lidia Burczyk, Grażyna Kęsicka, Helena Smolik, Janusz Stelmachowicz, Albin Szocik, Antoni Płoszaj, Andrzej Brzezicki

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Bla-chownia”, Kędzierzyn (Polska)

Sposób wytwarzania i wydzielania metakrylanu n-butyłu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania i wydzielania metakrylanu n-butyłu.

Największy problem w wydzielaniu estrów butylowych kwasów karboksylowych stanowi rozdział estru od kwasu utrudniony, zarówno ze względu na zbliżone temperatury wrzenia obu składników jak i zachodzącą hydrolizę estru w procesie jego wydzielania.

Opisy patentowe dotyczące syntezy i wydzielania akrylanu butylu nie podają sposobu rozdziału estru od kwasu. Można przypuszczać, że metody polegające na wykorzystaniu tworzących się heteroazeotropów z wodą pozwolą uzyskać ester o małej zawartości kwasu. Metody te jednak są nieskuteczne w przypadku rozdziału metakrylanu n-butyłu od kwasu metakrylowego.

Opis patentowy Wielkiej Brytanii nr 959880 podaje sposób estyfikacji wodnych roztworów kwasu akrylowego n-butanolem w obecności kwasu siarkowego i siarczanu amonu na kolumnie destylacyjnej. Na sam dół kolumny wprowadzany jest n-butanol, na środek kolumny wodny roztwór kwasu akrylowego, a na szczyt kolumny wprowadzany jest roztwór katalizatora. Ze szczytu kolumny odbierany jest trójskładnikowy azeotrop ester- n-butanol-woda, z dołu kolumny odbierany jest katalizator, który po przefiltrowaniu zwracany jest na szczyt kolumny.

Natomiast opis patentowy Wielkiej Brytanii nr 1017522 dotyczy sposobu estyfikacji i wydzielania

2

akrylanu n-butyłu. Estyfikację prowadzi się w kotle, do którego dopływa świeży n-butanol, butanol nawrotowy, kwas akrylowy, katalizator i woda nawrotowa. ester odbierany jest wraz z butanolem z góry kolumny ekstryfikacyjnej jako heteroazeotrop z wodą, a po rozdzieleniu się warstw faza organiczna kierowana jest na kolumnę odwadniającą a wywar z kolumny odwadniającej kierowany jest do kolumny rozdziałającej akrylan n-butyłu od składników niżej wrzących.

Opis patentowy Japonii nr 7014529 podaje sposób estyfikacji wodnego roztworu kwasu akrylowego, zawierającego domieszkę kwasu octowego n-butanolem na kolumnie estyfikacyjnej. W przypadku metakrylanu n-butyłu metody estyfikacji w obecności wody nie dają produktów pozbawionych kwasu metakrylowego. Tłumaczy się to tym, że w oddzieleniu od kwasu akrylowego kwas metakrylowy tworzy azeotrop z wodą.

Celem wynalazku było opracowanie sposobu wytwarzania i wydzielania metakrylanu n-butyłu, umożliwiającego otrzymanie produktu końcowego pozbawionego kwasu metakrylowego i innych zanieczyszczeń oraz pozwalającego wykorzystać w pełni produkty uboczne procesu eliminując całkowicie powstawanie ścieków przemysłowych.

Istota wynalazku polega na wiązaniu kwasu metakrylowego towarzyszącego metakrylanowi n-butyłu w procesie wydzielania estru na drodze destylacji i ekstrakcji przez zastosowanie wodnego

roztworu amoniaku w węzle ekstrakcji i do zraszania kolumny estryfikacyjno-rektyfikacyjnej w procesie estryfikacji, przy czym faza wodna zawierająca w swoim składzie sól amonową kwasu metakrylowego i wodorotlenek amonu krąży w obiegu zamkniętym w całym układzie wytwarzania i wydzielania estru.

Tworzący się w wyniku estryfikacji w reaktorach estryfikacyjnych i wydzielony w kolumnie estryfikacyjno-rektyfikacyjnej w postaci azeotropu produkt rozdziela się w rozdzielaczu na fazę organiczną i fazę wodną. Fazę organiczną, stanowiącą produkt główny kieruje się od dołu do ekstraktora a fazę wodną po połączeniu z fazą wodną z rozdzielacza po kolumnie odwadniającej z dalszej fazy oczyszczania, uzupełnia się amoniakiem i wprowadza na szczyt ekstraktora. Produkt główny kieruje się następnie na kolumnę odwadniającą i dalej na kolumnę destylacyjną w celu dalszego oczyszczenia a fazę wodną z ekstraktora kieruje częściowo do pierwszego reaktora kaskady estryfikacyjnej a częściowo na szczyt kolumny estryfikacyjno-rektyfikacyjnej.

Sposobem według wynalazku proces estryfikacji i wydzielania metakrylanu n-butyli prowadzi się w układzie estryfikacyjno-ekstrakcyjno-destylacyjnym, przedstawionym na rysunku. W węzle estryfikacji złożonym z trzech reaktorów zbiornikowych 1—3 zaopatrzonych we wspólną kolumnę destylacyjną 4 prowadzi się proces syntezy metakrylanu n-butyli przez wprowadzenie do reaktora 1 substratów w postaci n-butanolu i kwaśnego siarczanu amidu kwasu metakrylowego rozpuszczonego w części wody z udziałem soli amonowych i amoniaku pochodzącej z procesu ekstrakcji na kolumnie 7, pozostałą część wody z procesu ekstrakcji wprowadza się na szczyt kolumny destylacyjnej 4, jako składnik tworzący heteroazeotrop z produktem estryfikacji i n-butanolem. Z reaktora 3 odbiera się kwaśny siarczan amonu i kieruje się do odzysku składników organicznych na kolumnie 6. Tworzący się heteroazeotrop rozdziela się w rozdzielaczu 5 na dwie warstwy. Warstwę wodną heteroazeotropu nasyca się amoniakiem i obie fazy wprowadza do kolumny ekstrakcyjnej 7 z której odbiera się surowy metakrylan n-butyli oddzielony od kwasu metakrylowego i kieruje do procesu odwadniania na kolumnie 8, z której dołem odbiera się odwodniony produkt, który następnie oddziela się od składników lekkich na kolumnie rektyfikacyjnej 10. Z dołu kolumny 10 odbiera się metakrylan n-butyli wraz ze składnikami ciężkimi, które rozdziela na urządzeniu destylacyjnym 11. Strumienie nie stanowiące metakrylanu n-butyli z aparatów 6, 10, 11 zwraca się do reaktora 2.

Zastosowanie wodnego roztworu amoniaku do rozdzielenia metakrylanu n-butyli od kwasu metakrylowego pozwala obniżyć zawartość kwasu metakrylowego w produkcie końcowym, wykorzystać powstające w procesie produkty uboczne w kierunku powstawania produktu głównego i tym samym podnieść wydajność procesu estryfikacji oraz zlikwidować całkowicie ścieki dzięki zamknięciu obiegu wody w układzie estryfikacyjno-ekstra-

cyjno-destylacyjnego procesu wytwarzania i wydzielania metakrylanu n-butyli.

Przykład I. Do pierwszego stopnia kaskady trzech reaktorów zaopatrzonej w kolumnę rektyfikacyjną do odbioru heteroazeotropów dozowano wodny roztwór zawierający amid kwasu metakrylowego, kwas siarkowy, metakrylan amonu i pewną ilość n-butanolu oraz n-butanol techniczny. Na szczyt kolumny dozowano wodę z zawartością do 3% wagowych amoniaku i do 6% wagowych metakrylanu amonu w ilości 1/3 użytej całej wody w procesie estryfikacji. Prowadzono proces pod ciśnieniem 450 mm Hg, przy czasie przebywania 1,5—2 godzin. W reaktorach utrzymywano temperaturę odpowiednio na poziomie 90, 100 i 120°C. Z góry kolumny odbierano heteroazeotrop. Warstwa wodna heteroazeotropu zawierała głównie n-butanol, warstwa organiczna zawierała około 50% wagowych metakrylanu n-butyli i 30% wagowych n-butanolu, wodę, 0,1% wagowego kwasu metakrylowego i małe ilości octanu i eteru butylowego.

Z ostatniego reaktora kaskady odbierano roztwór wodny katalizatora nasycony substancjami organicznymi. W celu odzyskania z roztworu katalizatora cennych substancji organicznych, roztwór ten poddawano destylacji z parą wodną, otrzymany destylat organiczny zawierał znaczne ilości metakrylanu n-butyli, kwasu metakrylowego i butanolu, destylat ten kierowany był do drugiego reaktora kaskady.

Przykład II. Próbe przeprowadzono analogicznie jak w przykładzie I za wyjątkiem zasilania reaktorów n-butanolem. Strumień butanolu podzielono na zasilanie ciągle reaktora pierwszego i drugiego; uzyskano większą konwersję i selektywność reakcji do metakrylanu n-butyli. Parametry procesu i składy strumieni nie uległy zmianie.

Przykład III. Wykonano estryfikację bez dozowania wody na szczyt kolumny, całą wodę kierowano do reaktora pierwszego; uzyskano destylaty organiczne heteroazeotropów o zawartości 0,3—1,5% wagowych kwasu metakrylowego. W przykładach I, II i III stosowano molowy stosunek strumieni amid kwasu metakrylowego : n-butanol : woda jak 1:1,5-2,25:5-7.

Przykład IV. 50 ml destylatu organicznego heteroazeotropu z procesu estryfikacji poddano ekstrakcji 30 ml 3% wody amoniakalnej. Destylat organiczny heteroazeotropu zawierał 1,68% wagowych kwasu metakrylowego. Po rozdzielaniu się warstw, warstwa organiczna zawierała 0,06% wagowych kwasu metakrylowego, a warstwa wodna zawierała 2,48% wagowych kwasu metakrylowego.

Przykład V. Na kolumnie ekstrakcyjnej, zaopatrzonej w 29 pólki sitowych przeprowadzono ekstrakcję przeciuprądową surowego metakrylanu n-butyli z procesu estryfikacji 2,5% wodnym roztworem amoniaku przygotowanym na warstwie wodnej destylatu z procesu estryfikacji. Ekstrakcję prowadzono przy stosunku objętościowym fazy organicznej do fazy wodnej jak 3:1. Surowka zawierała 0,4% wagowych kwasu metakrylowego, 46% wagowych metakrylanu n-butyli, 5,61% wagowych wody i n-butanolu oraz małe ilości eteru n-butyliowego, octanu n-butyli i acetonu. Ekstra-

hent zawierał 2,5% wagowych amoniaku, 9,27% wagowych n-butanolu, 0,33% wagowych acetonu i 0,02% wagowych kwasu metakrylowego. Na kolumnie uzyskano dobrą dyspersję fazy organicznej, układ charakteryzuje się małym napięciem międzyfazowym równym 9 dyn/cm. Otrzymany ekstrakt zawierał 1,3 do 2,7% wagowych kwasu metakrylowego w postaci metakrylanu amonu oraz nieco zwiększoną ilość butanolu, acetonu i składników niezidentyfikowanych.

Ekstrakt w całości kierowano do procesu estryfikacji. Otrzymany z kolumny rafinat zawierał małe ilości kwasu metakrylowego w granicach 0,01–0,06% wagowych oraz prawie niezmiennione ilości pozostałych składników. Rafinat w całości kierowano do dalszego wydzielania metakrylanu n-butyli. Jako inhibitor używano hydrochinonu i fenotiazyny.

Przykład VI. Ekstrakcję metakrylanu n-butyli przeprowadzono na kolumnie wypełnionej pierścieniami Raschiga $15 \times 15 \times 2,5$. Wysokość wypełnienia 1,63 m. Użyto surówki i ekstrahenta jak w przykładzie V. Uzyskano zaledwie 30% wyekstrahowania kwasu metakrylowego.

Przykład VII. Rafinat o zawartości 0,44% wagowych amoniaku pozbawiony kwasu metakrylowego z kolumny ekstrakcyjnej kierowano na szczyt kolumny próżniowej o sprawności czternastie pól teoretycznych. Ze szczytu kolumny odbierano wodę, a warstwę organiczną heteroazeotropu zawracano jako orosienie do kolumny. Z wyparki kolumny odbierano bezwodny metakrylan n-butyli wraz z butanolem.

Proces prowadzono pod ciśnieniem 100 mm Hg, przy temperaturach szczytu kolumny 56–60°C i temperaturze cieczy w wyparce 76–77°C. Destylatem była woda nasycona amoniakiem, n-butanolem i metakrylanem n-butyli, destylat ten kierowano do procesu ekstrakcji. Wywar zawierał 0,2% wagowych kwasu metakrylowego według liczby kwasowej, analiza chromatograficzna stwierdzała śladowe ilości kwasu metakrylowego.

Przykład VIII. Odwodniony surowy metakrylan n-butyli podawano na czternastą półkę teoretyczną kolumny rektyfikacyjnej próżniowej o sprawności 19 pól teoretycznych. Destylat zawierał 1,5–6% wagowych metakrylanu n-butyli, cały octan n-butyli i eter butylowy, resztę stanowił n-butanol. Destylat odbierano w temperaturze szczytu kolumny 56–57°C pod ciśnieniem 50 mm Hg i stopniu orosienia 0,4. Cały destylat kierowano do procesu estryfikacji. Wywar odbierano przy temperaturze 87–88°C, był on całkowicie pozbawiony składników niżej wrzących zawierał jedynie 0,45% wagowych β -hydroksyzomaślanu n-butyli i 0,13% wagowych kwasu metakrylowego oznaczonego metodą miareczkową.

Przykład IX. Metakrylan n-butyli pozbawiony składników niżej wrzących poddano destylacji na aparaturze o sprawności 3,5 półki teoretycznej. Surówkę dozowano nad wyparkę. Stosowano deflegmację równą 0,1–0,2. Destylatem był produkt o zawartości 99,4% wagowych estru,

0,3% wagowych β -hydroksyzomaślanu n-butyli i 0,01% wagowych kwasu metakrylowego. Destylat, tzn. monomer metakrylanu n-butyli posiadał barwę w skali Pt-Co równą 5. Wywar zawierał według analizy miareczkowej 1,45% wagowych kwasu metakrylowego, według analizy chromatograficznej 0,57% wagowych kwasu metakrylowego i 5,2% β -hydroksyzomaślanu n-butyli. Wywar odbierany był w temperaturze 90°C i w całości kierowany był do procesu estryfikacji.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania i wydzielania metakrylanu n-butyli przez estryfikację amidu kwasu metakrylowego n-butanolem w obecności kwasu siarkowego jako katalizatora, w kaskadzie kilku reaktorów estryfikacyjnych i wydzielanie i oczyszczenie w cyklu destylacyjno-ekstrakcyjnym, **znamienny tym**, że powstający w wyniku estryfikacji w reaktorach (1), (2) i (3) i wydzielony w postaci azeotropu w kolumnie estryfikacyjno-rektyfikacyjnej (4) produkt po jego rozdzieleniu w rozdzielaczu (5) od fazy wodnej wprowadza się od dołu ekstraktora (7), podczas gdy fazę wodną z rozdzielacza (5) łączy się z fazą wodną z rozdzielacza (9), po kolumnie odwadniającej (8), połączone fazy wodne uzupełniają się amoniakiem i wprowadza na szczyt ekstraktora (7), po czym produkt główny kieruje na kolumnę odwadniającą (8) i dalej na kolumnę destylacyjną (10) w celu oddzielenia wody i składników lżejszych a fazę wodną z ekstraktora (7) kieruje częściowo do reaktora (1) kaskady estryfikacyjnej a częściowo na szczyt kolumny estryfikacyjnej (4).

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że estryfikację prowadzi się przy temperaturze w trzech reaktorach w zakresie 75–145°C, przy czym temperatura szczytu kolumny wynosi 60–93°C, ciśnienie 350–600 mm Hg, stosunek molowy amidu kwasu metakrylowego do n-butanolu do wody wynosi 1:1,4–2,25:5,7, stosunek molowy amidu do kwasu siarkowego jak 1:1.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ekstrakcję kwasu metakrylowego prowadzi się przy stosunku objętościowym fazy organicznej do fazy wodnej jak 1:1 – 0,25.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że rafinat z ekstraktora (7) poddaje się odwadnianiu na kolumnie (8) przy ciśnieniu 50–150 mm Hg, temperaturze szczytu kolumny 47–65°C i temperaturze w wyparce 65–85°C.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że metakrylan n-butyli poddaje się wydzielaniu ze składników bardziej lotnych na kolumnie destylacyjnej (10) przy ciśnieniu 30–75 mm Hg, temperaturze szczytu kolumny 49–83°C, temperaturze cieczy w wyparce 82–92°C.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że metakrylan n-butyli poddaje się wydzielaniu na kolumnie destylacyjnej (10) przy ciśnieniu 20–50 mm Hg i temperaturze w wyparce 80–102°C.

