



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

MKP C07c 57/04

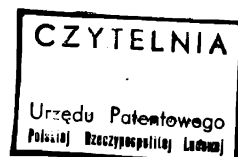
Zgłoszono: 18.06.73 (P. 163455)

Pierwszeństwo _____

Int. Cl.² C07C 57/04

Zgłoszenie ogłoszono: 01.02.75

Opis patentowy opublikowano: 15.09.1977



Twórcy wynalazku: Włodzimierz Montewski, Lidia Burczyk, Edward Grzywa, Janusz Beres, Jerzy Wasilewski, Jan Bogaczek, Krystyna Walczyk, Stanisław Łuczyn

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

Sposób wydzielania kwasu akrylowego z wodnych roztworów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wydzielania kwasu akrylowego z wodnych roztworów kwasu akrylowego pochodzących z procesu utleniania propylenu powietrzem na drodze destylacji azeotropowo-ekstrakcyjnej.

W wyniku katalitycznego utleniania propylenu powietrzem w obecności pary wodnej otrzymuje się wodny roztwór kwasu akrylowego w mieszaninie z produktami ubocznymi takimi jak akroleina, kwas octowy, formaldehyd, kwas propionowy. W roztworze tym stężenie kwasu akrylowego wynosi powyżej 8% wagowych. Realizacja procesu w skali przemysłowej uwarunkowana jest znalezieniem ekonomicznie opłacalnej metody wydzielania kwasu akrylowego w postaci stężonej. Zagadnienie to jest bardzo skomplikowane z uwagi na własności fizykochemiczne otrzymanego roztworu kwasu akrylowego, to jest bliskie temperatury wrzenia składników oraz jego termiczną niestabilność ze skłonnościami do tworzenia polimerów i produktów kondensacji z dodanymi stabilizatorami.

W znanych metodach wydzielania kwasu akrylowego prowadzi się ekstrakcję n-butanolem lub octanem etylu, względnie destylację azeotropową z dodatkiem benzenu, toluenu, chlorobenzenu i innych czynników azeotropujących. Metody te mają tę niedogodność, że stosowany kwas akrylowy wydzielany jest w destylacji jako produkt kubowy. W przypadku ekstrakcji octanem etylu dodatkowym utrudnieniem jest hydroliza octanu etylu i tym

2

samym zwiększenie stężenia kwasu octowego w mieszaninie ekstrakcyjnej co powoduje dalsze straty w procesie rozdziału kwas octowy — kwas akrylowy. W przypadku ekstrakcji n-butanolem tworzą się pewne ilości akrylanu butylu, który ze względu na zbliżoną temperaturę wrzenia do kwasu akrylowego stanowi zanieczyszczenie kwasu akrylowego. Dodatkowo n-butanol reaguje z formaldehydem dając butylol, który stanowi produkt uboczny i powoduje straty n-butanolu. Równocześnie formaldehyd ze stabilizatorem zawartym w mieszaninie daje produkty polimeryczne bardzo trudne do rozdzielenia.

Celem wynalazku było znalezienie czynnika azeotropującego, który umożliwiłby w sposób bardziej skuteczny i ekonomiczny niż dotychczas przeprowadzić wydzielanie kwasu akrylowego z wodnych roztworów posyntezowych, pochodzących z procesu utleniania propylenu powietrzem.

Stwierdzono, że proces wydzielania należy prowadzić w obecności wysokowrzącej substancji, która nie miesza się z roztworami kwasu akrylowego a dobrze rozpuszcza kwas akrylowy.

W sposób według wynalazku w charakterze wysokowrzącego czynnika rozdzielającego stosuje się nitrobenzen lub nitrobenzen w mieszaninie z rozpuszczalnikami polarnymi. Nitrobenzen obok zdolności do rozpuszczania kwasu akrylowego, wykazuje właściwości zapobiegające polimeryzacji kwasu akrylowego. W trakcie badań stwierdzono

również, że zanieczyszczenia takie jak kwas propionowy, formaldehyd wydzielane są w postaci roztworów wodnych destylatu. Nitrobenzen z uwagi na tworzenie azeotropu z wodą i własności ekstrahujące kwas akrylowy pozwala rozszerzyć zakres temperatur wrzenia między wodą a kwasem akrylowym poprawiając własności rozdzielcze układu. Ma to szczególne znaczenie dla rozcieńczonych wodnych roztworów kwasu akrylowego gdzie równowaga między cieczą a parą ma współczynnik lotności zbliżony do wartości 1.

Sposób wydzielania kwasu akrylowego według wynalazku polega na destylacji azeotropowo-ekstrakcyjnej wodnych roztworów kwasu akrylowego w obecności nitrobenzenu jako czynnika rozdzielającego prowadzonej pod obniżonym ciśnieniem rzędu 20–760 mm Hg. W wyniku destylacji na szczycie kolumny odbiera się azeotrop nitrobenzen-woda o temperaturze 38°C, który po ochłodzeniu rozdziela się na warstwę nitrobenzenową zawracaną do kolumny i warstwę wodną w części kierowanej do kolumny jako refluks a w części usuwaną poza układ jako ściek. Warstwa wodna zawiera ślady kwasu akrylowego, kwasu octowego i produkty uboczne lotne z wodą między innymi formaldehyd. Z dołu kolumny w temperaturze około 100°C odbiera się roztwór kwasu akrylowego i kwasu octowego w nitrobenzenie. Stężenie kwasu akrylowego waha się między 20–25% wagowych w zależności od ilości dozowanego nitrobenzenu do kolumny i stężenia kwasu akrylowego w wyjściowym roztworze wodnym. W dalszej kolejności otrzymany roztwór kwasów octowego i akrylowego w nitrobenzenie kieruje się do kolumny rektyfikacyjnej pracującej pod próżnią 30 mm Hg i ze szczytu kolumny odbiera się 90% frakcję kwasu octowego zanieczyszczoną kwasem akrylowym, a wywar zawierający około 20% kwasu akrylowego w nitrobenzenie kieruje się do drugiej kolumny rektyfikacyjnej w której oddziela się kwas akrylowy 90% od nitrobenzenu. Nitrobenzen po schłodzeniu zawraca się do procesu destylacji azeotropowo-ekstrakcyjnej.

Przykład: 500 g wodnego roztworu kwasu akrylowego zawierającego 18,5% kwasu akrylowe-

go, 2,1% kwasu octowego, 0,6% formaldehydu i stabilizowanego 0,2% hydrochinonu miesza się z 250 g nitrobenzenu i umieszcza się w kolbie o pojemności 1 l wyposażonej w kolumnę wypełnioną spiralą Fenskego i poddaje destylacji periodycznej pod ciśnieniem 50 mm Hg z refluksiem. Na szczycie kolumny w pierwszej kolejności odbiera się azeotrop woda-nitrobenzen w ilości 470 g, które po ochłodzeniu rozdziela się na warstwę wodną zawierającą 0,2% kwasu akrylowego, 0,05% kwasu octowego i 0,6% formaldehydu i warstwę nitrobenzenową zawierającą ślady kwasów. Warstwa nitrobenzenowa stanowi 55 g. W dalszej kolejności z bezwodnego roztworu oddestylowuje się kwas octowy w ilości 10 g zawierający 10% kwasu akrylowego. Na koniec oddestylowuje się 79 g 99% kwasu akrylowego, w wywarze nitrobenzenowym pozostaje 0,1% kwasu akrylowego. Sprawność wydzielania kwasu akrylowego stężonego wynosi 95,7%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wydzielania kwasu akrylowego z wodnych roztworów, zwłaszcza z surowki otrzymanej w wyniku utleniania propylenu powietrzem, w obecności katalizatora i pary wodnej, zawierającej obok kwasu akrylowego, kwas octowy, niewielkie ilości formaldehydu oraz inne zanieczyszczenia, **zaamienny tym, że** kwas akrylowy wydziela się na drodze destylacji azeotropowo-ekstrakcyjnej stosując jako czynnik rozdzielający nitrobenzen, lub nitrobenzen w mieszaninie z rozpuszczalnikami polarnymi, przy czym całą ilość zawartego w surowcu formaldehydu odprowadza się wraz z azeotropem nitrobenzen-woda, zaś roztwór kwasu akrylowego i octowego oraz zanieczyszczenia rozdziela się na drodze destylacji na frakcje czystego kwasu akrylowego i kwasu octowego z domieszką kwasu akrylowego, natomiast nitrobenzen zawierający zanieczyszczenia poddaje się regeneracji i zawraca do destylacji azeotropowo-ekstrakcyjnej, przy czym proces prowadzi się pod ciśnieniem 20–760 mm Hg w sposób periodyczny lub ciągły.