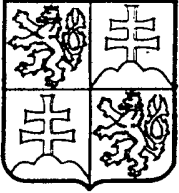


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

270 611

(21) PV 9168-87.0
(22) Přihlášeno 14 12 87
(40) Zveřejněno 13 10 89
(45) Vydáno 04 06 91

(11)
(13) B1
(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 67/02

(75) Autor vynálezu

BERÁNEK JAN *ing.*, CSc., PARDUBICE,
VODIČKA JAN *ing.*, PRAHA,
BENEŠ RADOMÍR *ing.*, KOLÍN

(54)

Způsob oddělení a čištění metanolu a zařízení
k provádění tohoto způsobu

(57)

Způsob oddělení a čištění metanolu, uvolňujícího se při přípravě vyšších esterů kyseliny metakrylové, spočívá v tom, že páry vystupující z reakční směsi se obohacují metanolem a po kondenzaci a ochlazení se uvádějí v kontakt s vodou, přičemž lehčí, oddělená uhlovodíková fáze se nepřetržitě vrací zpět do kolony a těžší metanolicke fáze se odpouští periodicky po skončení vsádkové operace a čistí se ve třech kontinuálně pracujících rektifikačních stupních.

Vynález se týká způsobu oddělení a čištění metanolu uvolňujících se z reakční směsi při přípravě vyšších esterů kyseliny metakrylové vsádkovou reesterifikací metylmetakrylátu jedno nebo vícesytnými alifatickými, cykloalifatickými nebo aromatickými alkoholy s nejméně 2 uhlíkovými atomy v molekule.

Způsob přípravy vyšších esterů kyseliny metakrylové reesterifikací metylmetakrylátu je dobře známý a jeho principy byly popsány např. v přehledné rešerši J.K. Haken: *Synthesis of Acrylic Esters by Transesterification* (Noyes Development Corp. USA).

Při reesterifikaci metylmetakrylátu vyššími alkoholy se uvolňuje do reakční směsi metanol. Oddestilováním metanolu se ovlivňuje rovnovážné složení reakční směsi tak, že postupně zreaguje téměř veškerý vyšší alkohol. Problémem při reesterifikaci je účinné odstranění metanolu a jeho ekonomické využití, při současném vyloučení vodných a organických nezužitkovatelných odpadů, jejichž likvidace by nepříznivě zatěžovala proces a jeho ekologii.

Nejčastěji se při reesterifikaci pracuje s větším přebytkem metylmetakrylátu (molární poměr k výchozímu alkoholu 2:1 až 3:1), který tvoří s metanolem azeotropickou směs, obsahující až 85 % hm metanolu. Teploty varu binárních směsí metanolu a metylmetakrylátu jsou však při vyšších koncentracích metanolu jen málo závislé na složení, takže pro efektivní odstranění metanolu z reakční směsi jsou doporučovány vysoce účinné rektifikační kolony o 15 až 50 teoretických pater, pracující s postupně vzrůstajícím refluxním poměrem, který je řízen podle složitých algoritmů pomocí vysoce citlivých čidel. Získaný destilát, který v příznivém případě obsahuje nejméně 30 % hm metylmetakrylátu, se používá buď jako palivo, nebo jestliže to dovoluje dislokace výrobních zařízení, se vrací do extrakční části výroby metylmetakrylátu. Spalování, které vyžaduje zvláštní konstrukci pece a nejlépe použití katalyzátorů, nebo doprava na větší vzdálenosti zatěžují zvýšenou měrou proces.

Dobře známé a patenty chráněné je také použití rozpouštědel při reesterifikaci, které tvoří s metanolem heteroazeotropy. Tak např. azeotropy n-hexanu a cyklohexanu s metanolem se po kondenzaci rozdělují do dvou vrstev, z nichž horní, obsahující jen 5 až 8 % metanolu, lze vracet přímo do reaktoru nebo do rektifikační kolony jako zpětný tok, a tak snižovat spotřebu rozpouštědla. I v tomto případě je však nezbytná účinná rektifikační kolona při reesterifikaci, protože při poklesu koncentrace metanolu pod určitou úroveň se složení destilátu dostává mimo heterogenní oblast. Podmínky oddělování fází lze zlepšit chlazením destilátu na teplotu 10 až 15 °C. Zvyšuje se však spotřeba energie a při nižší teplotě chlazení média může v některých částech zařízení a zejména na závěr reesterifikace, kdy je obsah metanolu v destilátu nízký, docházet k zatuhnutí uhlovodíkového rozpouštědla a ucpání potrubí.

Za vhodných podmínek může spodní fáze odtahování z děličky destilátu obsahovat např. 92 % hm metanolu, 7,2 % hexanu a 0,8 % hm metylmetakrylátu. Tuto směs nelze vracet do výroby metylmetakrylátu a pro její likvidaci lze uvažovat jen o spalování nebo o vhodné kombinaci fyzikálně chemických metod separace. Prostou frakční destilací není možné jednotlivé složky oddělit. Jednoduchý způsob vhodný pro průmyslové zpracování této směsi však dosud nebyl v literatuře popsán.

Zlepšení postupu představuje použití vody pro vypírání metanolu z destilátu podle DE 2 317 226. Metanol se oddestilovává spolu s cyklohexanem přes rektifikační kolonu o účinnosti 10 teoretických pater při refluxním poměru 1:1 a destilát se uvádí na dno děličky, v níž je 50 cm vysoká vrstva vody. Cyklohexan zbavený metanolu se vrací na hlavu kolony. Metanol se uvádí do vody tak dlouho, až dosáhne koncentrace vyšší než 70 % hm a potom

se nahradí čistou vodou. V patentu však není uveden postup regenerace metanolu z uvedeného vodného roztoku, který mimo to obsahuje jako vedlejší složky cyklohexan a metylmetakrylát.

Předkládaný vynález si kládí za úkol zjednodušit a zefektivnit způsob oddělení a čištění metanolu uvolňujícího se z rekační směsi při přípravě vyšších esterů kyseliny metakrylové vsádkovou reesterifikací metylmetakrylátu jedno nebo vícesytnými alifatickými, cykloalifatickými nebo aromatickými alkoholy s nejméně dvěma uhlíkovými atomy v molekule, jejichž t.v. je vyšší než 120 °C, které netvoří azeotrop s některou z reakčních složek, za přítomnosti uhlovodíkových rozpouštědel typu n-, izo-, cyklo- a alkylcykloalkánů a jejich směsí majících 5 až 8 atomů uhlíku v molekule, a navrhnout ekonomický způsob jeho regenerace jakož i ostatních složek destilátu, který by vyloučil vznik nezužitkovatelných odpadů.

Podstata způsobu podle vynálezu spočívá v tom, že páry vystupující z vroucí směsi při reesterifikaci metylmetakrylátu se obohacují metanolem v rektifikační koloně o účinnosti nejméně čtyři teoretická patra a po kondenzaci a ochlazení se uvádějí v kontakt s vodou, přičemž lehčí oddělená uhlovodíková fáze se nepetržitě vrací jako zpětný tok na hlavu kolony, zatímco těžší vodně metanolická fáze se odpouští periodicky obvykle po skončení vsádkové operace a čistí se ve třech kontinuálně pracujících rektifikačních stupních, z nichž v prvním stupni se oddělí v destilátu uhlovodíkové rozpouštědlo a metylmetakrylát, ve druhém stupni se oddělí v patním odtahu voda obsahující méně než 0,1 % hmot. s výhodou méně než 0,1 % hmot. organických nečistot a ve třetím stupni se získá metanol čistoty vyšší než 99,5 % hmot.

Destilát z prvního rektifikačního stupně a alespoň část vody z patního odtahu druhého rektifikačního stupně se recyklují a uvádějí do kontaktu s kondenzovanými parami při následující operaci reesterifikace.

Celkové množství vody, které se uvádí do styku s kondenzovanými parami bohatými na metanol v průběhu reesterifikace, se volí v molárním poměru k ekvivalentu výchozího vyššího alkoholu 0,45 až 1,8:1, s výhodou 1 až 1,2:1. Větší množství vody zvyšuje investiční a provozní náklady na regeneraci metanolu. Při menším množství vody se zvyšuje rozpustnost metanolu ve vraceném rozpouštědle a zhoršuje se účinnost jeho oddělování z kondenzovaných par.

Zařízení pro oddělení a čištění metanolu podle vynálezu je schematicky nakresleno na obr. 1. Sestává z válcové extrakční nádoby 1, oddělovacího zásobníku 2, směšovacího zásobníku 3 a ze tří rektifikačních náplňových nebo patrových kolon 4, 5 a 6, s kondenzátory a děliči zpětného toku, přičemž nádoba 1 je propojena se zásobníkem 2 a s nástřikovým patrem v 8-10/10 výšky kolony 4, pata kolony 4 se zásobníkem 3 a nástřikovým patrem ve 2 až 5/10 výšky kolony 5, hlava kolony 5 s nástřikovým patrem ve výši 2 až 6/10 výšky kolony 6 a pata kolony 6 se zásobníkem 3.

Válcová extrakční nádoba 1 má poměr průměru k výšce 1:5 až 1:20, její objem je odspodu z 10 až 70 % vyplněn vstavbou, která napomáhá mísení kapalných proudů, např. Raschigovými kroužky, děrovanými či síťovými přepážkami nebo přepážkami typu kruhmezikruží apod., přítok kondenzátu bohatého na metanol je umístěn u dna nádoby a odtok lehčí fáze v horní části nádoby.

Rektifikační kolona 4 má účinnosti až 15 teoretických pater při poměru zpětného toku ku destilátu až 5:1, kolona 5 až 20 teoretických pater při poměru zpětného toku ku destilátu až 3:1 a kolona 6 až 25 teoretických pater při poměru zpětného toku destilátu 5:1.

Pro esterifikaci mohou být použity jakékoli alkoholy, které nedeštilují spolu s metanolem a rozpouštědlem. Může se jednat o alifatické primární i sekundární, n- a izoalkoholy mající v molekule nejméně 5 atomů uhlíku, cykloalifatické a alkylycykloalifatické alkoholy, substituované arylalkoholy či fenoly. Reesterifikovat lze také etylen-, propylen- a butylenglykoly, jejich oligomery a étery, trimetylopropanem, pentaerytritolem s jinými více-sytnými alkoholy, aminoalkoholy jako dimetyl- nebo diethylaminoetanolem apod. Při reesterifikaci a čištění odpadajícího metanolu postupem podle vynálezu není vhodné použít etanol, propanoly a butanoly, které vzhledem ke své relativně vysoké těkavosti a schopnosti tvořit azeotropické směsi s některými rozpouštědly znečišťují odpadní metanol a znemožňují jeho regeneraci.

Jako rozpouštědla připadají v úvahu z výše uvedených typů látek např. dimethylpentany, hexan, heptan, cyklohexan, metyl a dimethylcyklopentany, petroleter apod.

Při postupu přípravy vyšších esterů kyseliny metakrylové reesterifikaci metylmetakrylátu podle tohoto vynálezu není zapotřebí vysoce účinné rektifikační kolony. Experimentálně i početně bylo prokázáno, že postačí kolona o účinnosti 4 nejvýše osmi teoretických pater. Příčinou je složení zpětného toku do kolony, který je vyvozován ne z hlavy kolony, ale z děličky a obsahuje minimální množství metanolu a vody. Bylo prokázáno, že kolona o výše uvedené účinnosti stačí zabránit průniku vody do reaktoru, který byl krajně nežádoucí, protože by došlo k nevratné deaktivaci katalyzátoru, i při její koncentraci až 1 %, což je více než 100násobek její rozpustnosti. K průniku vody do reaktoru by tedy nemělo dojít ani při mimořádných režimech zařízení. Není tedy nutný dělič zpětného toku a destilátu a zavádění zpětného toku do kolony ještě před jeho extrakcí, jak je to navrhováno podle DE 2 317 226. Destilát není nutné podchlazovat. Dělení fází probíhá spolehlivě. Systém má samo-regulační účinky. Odpadá tedy obtížné měření malých změn teplot par na hlavě kolony a náročná progresivní optimální regulace refluxního poměru. Podle množství oddestilovaného metanolu nebo hustoty jeho vodného roztoku lze snadno sledovat průběh reesterifikace a bez doplňujících analýz správně odhadnout konec reakce.

Bylo překvapivě zjištěno, že při použití vestavby do děličky fází stačí proti údajům DE 2 317 226 pro účinnou extrakci metanolu i velice nízká vrstva vody, v laboratorii méně jak 5 cm a v modelovém měřítku při velikosti vsádky 150 kg méně jak 30 cm. Do děličky - extraktoru je výhodné recyklovat destilát z prvního rektifikačního stupně. Složky destilátu, metanol, metylmetakrylát a z části uhlovodíkové rozpouštědlo se rozpustí v předložené vodě a nezatěžují energeticky průběh reesterifikace.

Voda cirkuluje popsáním způsobem mezi extraktorem 1 a zařízením pro regeneraci metanolu. Množství cirkulující vody se obvykle zvyšuje jen malou měrou na účet vlhkosti vstupních a recyklovaných surovin. Podle CS AD 259 978 by tato vlhkost neměla přestoupit 0,3 % hm. Přírůstek vody by proto v nejméně příznivém případě neměl být vyšší než 5 % na jednu operaci. Pokud se do extraktoru vrací všechna regenerovaná voda, může obsahovat až několik procent metanolu. Pokud se část vody ze systému odpouští, musí být ovšem obsah metanolu co nejnižší, aby jej bylo možné odbourat např. v biologických čistírnách.

Zařízení pro regeneraci metanolu lze využít i pro regeneraci složek z odpadních vod jiných uzlů technologického procesu např. vod ze separace katalyzátoru a absorpce od plynů. Hlavní účinek vynálezu spočívá v tom, že se z odpadajícího destilátu při reesterifikaci metylmetakrylátu získá metanol, podle potřeby vysoké čistoty, vhodný pro jakékoli průmyslové použití, a ostatní složky, rozpouštědlo, metylmetakrylát a voda se vrátí do procesu. Odpouští-li se voda z procesu, lze množství v ní obsažených nečistot snížit na méně než 0,01 % hmot. tak, aby biologické dočištění těchto vod nečinilo potíže.

K dalším účinkům náleží zjednodušení zařízení a postupu při reesterifikaci a zvýšení jeho spolehlivosti.

Vynález je dále objasněn na příkladu provedení, jímž ovšem jeho rozsah není omezen ani vyčerpán:

Reesterifikační zařízení, do něhož byla předložena vsádka 15,0 kg alfolu 1620 (obchodní označení pro průmyslovou směs cetyl- a stearylalkoholu vyráběnou firmou Condea, Haburg), 6,8 kg metylmetakrylátu, 12,0 kg cyklohexanu a odpovídající množství bazického katalyzátoru, bylo připojeno přes rektifikační kolonu o průměru 10 cm a výšce 200 cm, naplněnou Raschigovými kroužky o průměru 10 mm, s kondenzátorem a extrakční nádobou 1. Extrakční nádoba byla vysoká 150 cm, průměru 100 mm. Ve výšce 100 mm od spodní výpusti extrakční nádoby bylo děrované falešné dno a na něm nasypaná vrstva 200 mm Raschigových kroužků rovněž průměru 10 mm. Zkondenzovaný destilát byl uváděn pod falešné dno extrakční nádoby. Horní část extrakční nádoby byla propojena potrubím s horní částí rektifikační kolony. Před začátkem reesterifikace bylo do extrakční nádoby nalito 2,0 l vody a extrakční nádoba doplněna až po přepád cyklohexanem.

V průběhu reesterifikace stoupla zvolna teplota na hlavě kolony z původních 71 na 78 °C. Zpětný tok cyklohexanu z extrakční nádoby do kolony činil přibližně 33 l/h. V extrakční nádobě 1 se postupně koncentroval vodně metanolickeý roztok. Po 1 h se hladina vodné fáze zvýšila o 2,1, po 2 h o 1,5 l, po 4 h o 1 l. Reesterifikace byla ukončena po celkové reakční době 4 h 15 min., když poslední půl hodiny byl přírůstek objemu vodné fáze v extrakční nádobě již nepostřehnutelný. Analýzou vodné fáze bylo zjištěno 65 % hm metanolu, 4 % hm metylmetakrylátu a 2 % hm cyklohexanu.

Vodná fáze z extrakční nádoby byla spuštěna do zásobníku 2, v tomto případě PE lahve a odtud byla plynule nastříkována dávkovacím čerpadlem rychlostí 1450 l/h na hlavu kolony prvního rektifikačního stupně. Skleněná kolona měla průměr 40 mm, výšku 1 100 mm a byla opatřena temperovaným pláštěm, který zajišťoval její adiabatickou funkci. Vařák kolony byl vytápěn konstantním příkonem. Funkce kolony byla řízena rychlostí nástřiku, který byl regulován tak, aby teplota na hlavě byla v rozmezí 60 až 63 °C. Byl získán destilát o složení: 53,6 % hmot. metanolu, 6,2 % hmot. vody, 27,2 % hmot. metylmetakrylátu a 13 % hmot. cyklohexanu.

Patní odtah z kolony 4 byl shromažďován v zásobníku 3. Obsahoval kromě vody a metanolu méně než 0,005 % hmot. metylmetakrylátu a nezjistitelná množství cyklohexanu. Byl kontinuálně nastříkovan čerpadlem do následující kolony 5, zhotovené rovněž ze skla, průměru 40 mm a výšky 1 300 mm. Nástřik byl uváděn ve výšce 500 mm od spodního okraje kolony. Kolona pracovala při konstantním refluxním poměru 2:1. Destilát obsahoval více než 90 % hmot. a patní odtah méně než 0,005 % hmot. metanolu a méně než 0,01 % hmot. metylmetakrylátu. Destilát byl bezprostředně uváděn do kolony 6 ve výšce 780 mm od dna. Tato kolona měla rovněž průměr 400 mm. Byla vysoká 2 000 mm a pracovala při konstantním refluxním poměru 2:1. Příkon tepla do vařáku byl regulován tak, aby byla teplota na spodu kolony udržena v mezích 70 až 75 °C. Patní odtah potom obsahoval méně než 80 % hmot. metanolu. Destiloval čistý metanol bez detekovatelného množství metylmetakrylátu a cyklohexanu s obsahem vody do 0,1 hmot.

Kolony byly naplněny Berlovými sedly o průměru 4 mm. Destilát z kolony 4 a voda z patního odtahu kolony 5 byly nality do extrakční nádoby 1, bylo přilito 1,75 l čerstvé vody a dělička doplněna po přepád recyklovaným cyklohexanem. Po přidání čerstvých a recyklovaných surovin do reakčního zařízení bylo započato s další operací reesterifikace.

P R Ě D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob oddělení a čištění metanolu uvolňujícího se z reakční směsi při přípravě vyšších esterů kyseliny metakrylové vsádkovou reesterifikací metylmetakrylátu alkoholy o teplotě varu vyšší než 120°C za přítomnosti uhlovodíkových rozpouštědel typu n-, iso-, cyklo- a alkylcykloalkánů a jejich směsí majících 5 až 8 atomů uhlíku v molekule a extrahovaného vodou vyznačený tím, že směs par vystupující z vrhací směsi při reesterifikaci metylmetakrylátu obohacená v rektifikační koloně metanolem se po kondenzaci a ochlazení uvádí v kontakt s vodou, kdy molární poměr vody a ekvivalentu výchozího vyššího alkoholu se volí 0,45 až 1,8:1, přičemž lehčí oddělená uhlovodíková fáze se neprotržitě vrací jako zpětný tok na hlavu rektifikační kolony, zatímco těžší vodně metanolicke fáze se odpouští periodicky s výhodou po skončení vsádkové operace a čistí se ve třech kontinuálně pracujících atmosférických rektifikačních stupních, z nichž v prvním stupni se oddělí v destilátu uhlovodíkové rozpouštědlo a metylmetakrylát, ve druhém se oddělí v patním odtahu voda obsahující méně než 0,1 % hm, s výhodou méně než 0,01 % hm organických nečistot a ve třetím stupni se získá metanol čistoty vyšší než 99,5 % hm.

2. Způsob oddělení a čištění metanolu podle bodu 1 vyznačený tím, že destilát z prvního destilačního stupně a alespoň část vody z patního odtahu druhého destilačního stupně se recyklují a uvádějí do kontaktu s kondenzovanými parami při následující operaci reesterifikace.

3. Způsob oddělení a čištění metanolu podle bodu 1 a 2 vyznačený tím, že celkové množství vody, které se uvádí do kontaktu s kondenzovanými parami bohatými na metanol v průběhu reesterifikace, se volí v molárním poměru k ekvivalentu výchozího vyššího alkoholu s výhodou 1 až 1,2:1.

4. Zařízení pro oddělení a čištění metanolu podle bodu 1 až 3 sestávající z válcové extrakční nádoby oddělovacího zásobníku, směšovacího zásobníku a tři rektifikačních náplňových nebo patrových kolon s kondenzátory a děliči zpětného toku vyznačené tím, že válcová extrakční nádoba (1) je propojena s oddělovacím zásobníkem (2) a s nástřikovým patrem v 8 až 10/10 výšky kolony (4), pata kolony (4) se směšovacím zásobníkem (3) a nástřikovým patrem ve 2 až 5/10 výšky kolony (5), hlava kolony (5) s nástřikovým patrem ve výši 2 až 6/10 výšky kolony (6) a pata kolony (6) se směšovacím zásobníkem (3).

5. Zařízení pro oddělení a čištění metanolu podle bodu 1 vyznačené tím, že válcová extrakční nádoba (1) má poměr průměru k výšce 1:5 až 1:20, její objem je odspodu z 10 až 70 % vyplněn vestavbou pro napomáhání mísení kapalných proudů, např. Raschigovými kroužky, děrovanými či síťovými přepážkami typu kruh - mezikruží a pod., přítok kondenzátu bohatého na metanol je umístěn u dna nádoby a odtok lehčí fáze v horním místě nádoby.

6. Zařízení pro oddělení a čištění metanolu podle bodu 4 vyznačené tím, že je tvořeno kolonou (4) s účinností až 15 teoretických pater, kolonou (5) 20 teoretických pater a kolonou (6) až 25 teoretických pater.

