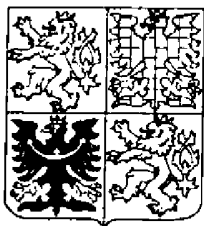


ČESKÁ
REPUBLICA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA
VYNÁLEZU

(12)

(22) 09.10.95
(32) 11.10.94
(31) 94/4436243
(33) DE
(40) 17.04.96

(21) 2630-95

(13) A3

6(51)

C 07 C 57/05

C 07 C 51/42

- (71) Basf Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, DE;
- (72) Egly Horst, Iggelheim, DE;
Diehl Volker Dr., Ellerstadt, DE;
Jörg Klaus Dr., Limburgerhof, DE;
- (54) Způsob oddělování kyseliny (meth)akrylové
z plynné reakční směsi z katalytické oxidace
C3/C4 - sloučenin v plynné fázi
- (57) Je popsán způsob oddělování kyseliny (meth)akrylové z reakční směsi z katalytické oxidace v plynné fázi protiproudovou absorpcí vysokovroucí inertní hydrofobní organickou kapalinou, při kterém se reakční směs zavádí do absorpční kolony v protiproudu ke klesající vysokovroucí inertní hydrofobní organické kapalině a nakonec se z odtékající kapaliny obsahující kyselinu (meth)akrylovou z absorpční kolony rektifikačně odděluje kyselina akrylová, při kterém se v absorpční koloně přirozeným způsobem překrývá probíhající absorpční proces rektifikačním procesem tak, že se z absorpční kolony odvádí množství energie, vycházející z přirozeně odevzdané energie, dosahované na základě styku s okolní atmosférou.

1960
2 11 11 1977
0 4 4 0 3 4 0 0 0 0
0 1 2 0
9 5 1 8 1 2
0 1 3 0 0
0 2 2 1 0 0
0 1 2

Způsob oddělování kyseliny (meth)akrylové z plynné reakční směsi z katalytické oxidace C₃/C₄-sloučenin v plynné fázi

Oblast techniky

Tento vynález se zvláště týká nového způsobu oddělování kyseliny akrylové z plynné reakční směsi z katalytické oxidace propylenu a/nebo akroleinu v plynné fázi protiproudou absorpcí vysokovroucí inertní hydrofóbní organickou kapalinou, při které se plynná reakční směs vede do absorpční kolony ke klesající vysokovroucí inertní hydrofóbní organické kapalině v protiproudu a nakonec se z kapaliny odtékající z rektifikační kolony, která obsahuje kyselinu akrylovou, rektifikačně oddělí kyselina akrylová.

Dosavadní stav techniky

Kyselina akrylová tvoří na základě své vysoce reaktivní monoethylenicky nenasycené vazby, stejně jako kyselé funkce, cenný monomer k výrobě polymerů, například vodných polymerních disperzí vhodných jako lepidla. To platí také pro kyselinu methakrylovou.

Kyselina akrylová je mimo jiné dostupná oxidací propylenu a/nebo akroleinu v plynné fázi s kyslíkem nebo plyny obsahujícími kyslík v přítomnosti katalyzátorů (například multikovových oxidů, které obsahují prvky molybden a vanad v oxidované formě) za zvýšené teploty, stejně jako v důsledku vysokého reakčního tepla s výhodou za zředění reakčních složek inertními plyny, jako dusíkem, oxidem uhličitým a/nebo uhlovodíky a/nebo vodní párou. Při tomto způsobu se však nezíská čistá kyselina akrylová, nýbrž plynná reakční směs, která vedle kyseliny akrylové jako vedlejší

složky obsahuje v podstatě nezreagovaný akrolein a/nebo propylen, vodní páru (vznikající také jako reakční produkt), oxidy uhlíku, inertní ředící plyny, například dusík, nižší aldehydy, jako formaldehyd, anhydrid kyseliny maleinové a zvláště kyselinu octovou (srovnej evropský patentový spis č. 253 409A a DE spis č. 19 62 431A), ze které se nakonec musí oddělit kyselina akrylová. Získávání kyseliny methakrylové, při kterém se vychází ze sloučenin se 4 atomy uhlíku, je možné analogicky a musí se naložit s odpovídajícím problémy.

Z DE patentového spisu č. 21 36 396 a DE spisu č. 43 08 087A je známo, že kyselina akrylová se odděluje z plyné reakční směsi z katalytické oxidace propylenu a/nebo akroleinu v plyné fázi protiproudou absorpcí vysokovroucí inertní hydrofóbní organickou kapalinou.

Způsob se v podstatě provádí tak, že se reakční směs zavádí do obvyklé absorpční kolony ke klesající absorpční kapalině v protiproudu, potom se v desorpční koloně jak nejvíce je možné odstraní z kapaliny odtékající z absorpční kolony, obsahující dohromady v podstatě kyselinu akrylovou, absorpční prostředek a vedlejší složky, stripováním lehce tékavé vedlejší složky a nakonec se odtékající kapalina z desorpční kolony rektifikačně zpracuje na v podstatě čistou kyselinu akrylovou, jakož i těžce tékavé vedlejší složky.

Nevýhodou tohoto výrobního způsobu je, že odpadní plyny z desorbéru (upotřebený stripovací plyn) vynášejí při obvyklém provozu desorpční kolony třetinu kyseliny akrylové obsažené v odtékající kapalině z absorpční kolony, která se zavádí do desorpční kolony, v důsledku čehož se musí odpadní plyn z desorbéru zavádět zpět do absorpční kolony (srovnej odstavec 1 na str. 7 DE spisu č. 21 36 396A). Způsobem z dosavadního stavu techniky se touto cestou vede značné

množství oddělované kyseliny akrylové bez dělicího účinku v okruhu, co ve značném rozsahu poškozuje hospodárnost výrobního způsobu z dosavadního stavu techniky.

Úkol předloženého vynálezu spočívá tudíž v tom, dát k dispozici způsob kontinuálního oddělování kyseliny akrylové z plynné reakční směsi z katalytické oxidace propylenu a/nebo akroleinu v plynné fázi protiproudou absorpcí vysokovroucí inertní hydrofóbní organickou kapalinou, který nebude mít nevýhody způsobu z dosavadního stavu techniky.

Jednoduchá eliminace desorpčního kroku se vylučuje jako vyřešení problému, protože bezprostřední zavádění odtékající kapaliny z obvyklé absorpční kolony do rektifikační kolony, zvláště na základě podílu, obsaženého ještě v takové odtékající kapalině, vedlejších složek (nízkovroucích látek) vroucích za normálního tlaku při teplotě nižší než kyselina akrylová, které nejsou velmi odlišné od kyseliny akrylové (kapalných za teploty 20 °C a normálního tlaku, tedy tlaku 100 kPa), nepřesahuje tradiční schopnosti rektifikační kolony (například by bylo žádoucí překonat zvýšený sklon kyseliny akrylové k polymeraci při nepřijatelně vysoké teplotě ve spodku, aby se mohl termicky překonat počet potřebných dělicích stupňů).

Podstata vynálezu

Jako řešení stanoveného úkolu byl nalezen způsob kontinuálního oddělování kyseliny akrylové z plynné reakční směsi z katalytické oxidace propylenu a/nebo akroleinu v plynné fázi protiproudou absorpcí vysokovroucí inertní hydrofóbní organickou kapalinou, při kterém se reakční směs zavádí do absorpční kolony v protiproudu ke klesající vysokovroucí inertní hydrofóbní organické kapalině a nakonec se z odtékající kapaliny obsahující kyselinu akrylovou z absorpční kolony rektifikačně odděluje kyselina akrylová, který se vyznačuje tím, že se v absorpční koloně přirozeným způsobem překrývá probíhající absorpční proces rektifikačním procesem.

Posledně jmenovaný proces se může jednoduchým způsobem provádět tak, že se z absorpční kolony odvádí množství energie, vycházející z přirozeně odevzdané energie, dosažené na základě styku s okolní atmosférou.

Jako možné formy provedení přicházejí v úvahu jak nepřímé chlazení absorpční kolony pomocí ochlazovaného přenašeče tepla (například přenos tepla pomocí plášťového, trubkového ve formě skořepin, trubkového ve formě svazku, dvojité trubkového, spirálového a deskového zařízení), tak chlazení přímé.

Zvláště výhodná varianta poklesu energie spočívá v tom, že se v podélném směru k absorpční koloně odejímá část klesající kapalně fáze, ta se chladí a nakonec se ochlazená vrací zpátky do absorpční kolony.

Jako absorpční kolony přicházejí v úvahu všechny dostupné typy. To znamená, že absorpční kolona může být například kolona opatřená ventilovým patrem, zvonkovým

patrem, výplňovým tělisky nebo výplní. Výplňové kolony jsou výhodné, přičemž zvláště výhodné jsou výplňové kolony s uspořádanou výplní. Výplňové kolony s uspořádanou výplní jsou odborníkovi známé a jsou popsány například v Chem. Ing. Tech, 58, č. 1, 19-91 /1986/, stejně jako v Technischen Rundschau Sulzer 2, 49 a násl. /1979/, Gebrüder Sulzer Aktiengesellschaft, Winterthur (Švýcarsko). Při způsobu podle vynálezu se ukazuje plechová a desková výplň jako osvědčující se. Zvláště výhodné je použití kolonové výplně Mellapak^R od firmy Sulzer AG, například výplně typu 250 Y nebo typu 125 Y. Uspořádaná výplň se se ukazuje jako zvláště výhodná pro nepatrnou ztrátu tlaku a zajišťuje malou dobu setrvání, což je s ohledem na vysoký sklon kyseliny akrylové k polymeraci výhodné. Absorpční kolona má účelně 5 až 20 teoretických dělicích stupňů, vždy podle vedlejších produktů (nizkovroucích látek), vroucích vždy podle obsahu v plynné reakční směsi za normálního tlaku při teplotě nižší než má kyselina akrylová, které jsou za normálního tlaku při teplotě 20 °C kapalné, zvláště však obsahuje kyselinu octovou a vodu. Reakční směs odebíraná z oxidace v plynné fázi obvykle obsahuje 1 až 10 % hmotnostních nizkovroucích látek, vztaženo na kyselinu akrylovou obsaženou v této směsi.

Absorpční prostředek se obvykle zavádí na hlavu absorpční kolony, zatímco plynná reakční směs obvykle vstupuje spodním koncem absorpční kolony. Pokud se provádí snižování energie žádoucí podle tohoto vynálezu tím, že se v podélném směru k absorpční koloně odnímá část klesající kapalné fáze, tento podíl se ochlazuje a nakonec ochlazený zavádí zpět do absorpční kolony, takže se dosahuje tohoto odněti, vztaženo na délku absorpční kolony, účelně přibližně uprostřed a zpětné zavádění se provádí zpravidla trochu nad místem pro odnímání.

Jako vysokovroucí inertní hydrofóbní organická

absorpční kapalina přichází v úvahu všechny takové kapaliny, jejichž teplota varu za normálního tlaku je nad teplotou varu kyseliny akrylové a které sestávají z alespoň 70 % hmotnostních takových molekul, které neobsahují žádné polární působící skupiny a tak nejsou například schopné vytvářet vodíkové můstky.

Jako absorpční kapaliny tak přicházejí v úvahu všechny kapaliny, které jsou doporučeny v DE spisech č. 21 36 396A a 43 08 087A. Toto jsou v podstatě kapaliny, jejichž teplota varu za normálního tlaku leží nad teplotou 160 °C. Jako jejich příklady se jmenují frakce minerálních olejů z destilace parafinů, difenylether, difenyl nebo směsi výše jmenovaných kapalin, jako například směs obsahující 70 až 75 % hmotnostních difenyletheru a 25 až 30 % hmotnostních difenylu. Zvláště příznivé je použití směsi sestávající z 70 až 75 % hmotnostních difenyletheru a 25 až 30 % hmotnostních difenylu, jakož i takové směsi, které obsahují 0,1 až 25 % hmotnostních o-dimethylftalátu, vztaženo na tuto směs.

Plynná reakční směs opouštějící oxidační reaktor, obvykle o teplotě 200 až 350 °C, které je přizpůsobena absorpční kapalině, se před vstupem do absorpční kolony účelně ochlazuje na teplotu od 190 do 230 °C, s výhodou od 200 do 210 °C. Toto chlazení se výhodně provádí například nepřímou výměnou tepla, například aby se zamezilo přímému chlazení kapalinou, při kterém často nastává vznik aerosolu.

Zpravidla se tato nepřímá výměna tepla provádí v zařízení pro výměnu tepla se svazkem trubek (ve výměníku tepla). Jako chladicí prostředí se může například použít vroucí voda (za tlaku až do 1,2 MPa) nebo také jedna z možných absorpčních kapalin. Podstatné je, že v rámci tohoto chlazení není překročena teplota rosného bodu plynné reakční směsi. Pokud má plynná reakční směs opouštějící

oxidační reaktor již vhodnou absorpční teplotu, odpadá samozřejmě krok nepřímého chlazení.

Úkolem absorpčního prostředí na hlavě kolony je rozdělit se normálně v tekuté formě po průřezu výplňové kolony (provádět skrápění), přičemž absorpční kapalina má zpravidla teplotu 50 až 100 °C, s výhodou 50 až 70 °C.

Obvykle se absorpční kolona provozuje za mírného přetlaku. Pracovní tlak je účelně mezi 100 a 200 kPa.

Jestliže se zajišťuje pokles energie potřebný podle tohoto vynálezu tím, že se v podélném směru absorpční kolony odebírá část klesající kapalně fáze, tato část se ochlazuje a nakonec se ochlazená zavádí zpět do absorpční kolony, stěna absorpční kolony se sama nachází normálně v bezprostředním styku s obklopující atmosférou, která má obvykle teplotu místnosti. Jako materiál stěny přicházejí v podstatě v úvahu všechny vhodné materiály, to znamená například keramika nebo sklo, zvláště však ušlechtilá ocel. S ohledem na volbu materiálu stěny stojí v popředí vlastnosti, jako je odolnost proti korozi a mechanická stálost. Obvyklá tloušťka stěny z ušlechtilé oceli je od 4 až do 20 mm.

S výhodou se volí pokles energie, pracovní tlak, ztráta tlaku v koloně a druh použitého absorpčního prostředí tak, že nejnižší teoretický stupeň dělení má teplotu od 110 do 125 °C, s výhodou od 115 do 120 °C, a teplota nejvyššího teoretického stupně dělení je 5 až 15 °C, s výhodou 10 °C nad vstupní teplotou absorpčního prostředí. Toho se může dosáhnout například tím, že se odebírá pouze relativně malé množství kapaliny a ta se zavádí zpět silně ochlazená, nebo se odebírá relativně velké množství kapaliny a ta se pouze mírně chladí. Takový odvod klesající kapaliny se může

například uskutečňovat zastřešenou komínovou vestavbou, přičemž komín je v důsledku zastřešení propustný pouze pro stoupající směr páry a plynu, kde dno komína, na kterém přibývá klesající kapalina, je opatřen přepadovou trubkou (s výhodou jsou čtyři přepadové trubky uspořádány symetricky uprostřed se nacházejícího komína). Kapalina přibývající v rovině přepadu se může odebírat dnem komína o sobě známým způsobem.

Kapalina ze spodku absorpční kolony obsahuje při způsobu podle tohoto vynálezu nízkovroucí látku, zvláště kyselinu octovou, pouze ještě v mimořádně malém měřítku (vztaženo na kyselinu akrylovou v něm obsaženou zpravidla pouze ještě 0,1 až 1 % hmotnostní, to znamená přibližně desetinu původního obsahu), co dovoluje, aby kapalina ze spodku se bez nutnosti druhého kroku desorpce bezprostředně rektifikačně zpracovávala o sobě známým způsobem a přitom se oddělovala kyselina akrylová, jejíž čistota činí přinejmenším 99,7 % hmotnostních.

S výhodou se způsob podle tohoto vynálezu provádí kontinuálně. Přitom množství vysokovroucí inertní hydrofóbní organické kapaliny zaváděné na hlavu absorpční kolony činí zpravidla čtyřnásobek až osminásobek, vztaženo na stejné hmotnostní množství kyseliny akrylové, zaváděné za stejný časový interval zpracovávanou plynnou reakční směsí.

Vysokovroucí organická kapalina odpadající v rámci rektifikačního oddělování kyseliny akrylové z kapaliny ze spodku absorpční kolony se může znovu použít jako absorpční prostředek při kontinuální formě provedení způsobu podle tohoto vynálezu a znovu zavádět na hlavu absorpční kolony. Aby se pracovní doby zařízení zvýšily, je přitom popřípadě doporučené odbočovat dílčí proud této vysokovroucí organické kapaliny a zavádět zpět teprve po oddělení v něm

obohacených, prakticky neodpařitelných nečistot.

Při této variantě provedení způsobu podle tohoto vynálezu se přidává samozřejmě do celkového systému ve všech pracovních krocích (s výjimkou chlazení plynné reakční směsi na absorpční teplotu) potřebný inhibitor polymerace, například fenothiazin, účelně na hlavu rektifikační kolony k oddělování kyseliny akrylové.

Obecně se doporučuje k rektifikačnímu oddělování kyseliny akrylové z kapaliny ze spodku absorpční kolony používat popřípadě kolonu s uspořádanou výplní a přitom odvádět kyselinu akrylovou přes boční odvod.

Zvláště výhodně se způsob podle tohoto vynálezu používá na takové plynné reakční směsi z katalytické oxidační výroby kyseliny akrylové v plynné fázi, jako se například získávají podle DE spisu č. 42 20 859A.

V podstatě se může v rámci způsobu podle tohoto vynálezu odvádět směs páry a plynu vystupující na hlavu absorpční kolony.

Při účelném způsobu se však v předchozím textu popsaná hlavní kolona používá s vedlejší kolonou (přichází v podstatě v úvahu stejný typ kolony jako pro hlavní kolonu), přičemž přechod z jedné kolony do druhé je umožněn pouze pro stoupající směs páry a plynu, ve které se zavádí stoupající směs páry a plynu v protiproudu ke studené vodě zaváděné na hlavu této vedlejší kolony. Hlavní účel vedlejší kolony spočívá v tom, že se při teplotě vstupující studené vody kondenzují kondenzovatelné složky směsi páry a plynu, které vstupují do vedlejší kolony, takže se na hlavu této kolony odvádí směs, která v podstatě obsahuje plynnou směs reakčních složek vznikajících pouze ještě v rámci katalytické oxidační

výroby kyseliny akrylové v plynné fázi se společně použitými inertními ředicími plyny, jako je dusík a podobně, stejně jako v rámci oxidace v plynné fázi, například úplným spalováním na oxidy uhlíku.

V podstatě je tudíž dostatečné, když vedlejší kolona zahrnuje jeden teoretický kondenzační stupeň. S výhodou se však vedlejší kolona stanoví tak, že zahrnuje 2 až 4 teoretické kondenzační stupně. Klesající kapalina, vznikající ve spodku vedlejší kolony, se rozděluje zpravidla na převažující vodnou fázi, která obsahuje zvláště značné množství vedlejších produktů přinejmenším dobře rozpustných ve vodě, vroucí při nižší teplotě než kyselina akrylová, jako je kyselina octová, a zpravidla specificky těžší organickou fází, která obsahuje hlavně absorpční prostředek. Při kontinuálním provozu se účelně odděluje a odvádí část vodné fáze a s ní nízkovroucí látky v ní obsažené, zatímco se zbývající zbytkové množství chladí, a potom se zavádí zpět na hlavu vedlejší kolony, na místo čerstvé vody zaváděné na začátku procesu, do okruhu vedlejší kolony. Tomu odpovídá způsob, při kterém se obvykle chladí na vhodnou teplotu chladicí vody, to znamená zpravidla na 5 až 30 °C, s výhodou na 5 až 25 °C, a po oddělení se zaváděné množství vodné fáze odměřuje tak, že množství vody v něm obsažené odpovídá zkondenzovanému množství vodní páry ze směsi páry a plynu vystupujícímu z hlavní kolony do vedlejší kolony. Organická fáze ze spodku vedlejší kolony se obvykle zavádí zpět do hlavní kolony, s výhodou přes hlavu.

Ve vedlejší koloně se překrývá kondenzační proces, absorpční proces a proces rozdělování fází. S výhodou se jako vedlejší kolona používá rovněž výplňová kolona s uspořádanou výplní.

Množství studené vody zaváděné na hlavu vedlejší

kolony se odměřuje tak, že jednak působí požadovaný kondenzační efekt a jednak nezpůsobuje zatopení kolony. Toto množství tak závisí přirozeným způsobem na zvolené teplotě násady.

V praxi se umísťuje hlavní a vedlejší kolona účelně do tvaru jediné kolony, ve které spodní část (odpovídá hlavní koloně) je oddělena od horní části (odpovídá vedlejší koloně) toliko prostupně pro stoupající směs páry a plynu. To se dá provádět například kominovou vestavbou se zastřešeným kominem a neprostupným kominovým dnem. Kominové dno slouží tak jako sběrné dno pro klesající kapalnou fázi horní části kolony, která se na tomto sběrném dně, jako již bylo popsáno, rozděluje na převážně organickou fázi a na převážně vodnou fázi.

Jako obzvláště výhodné řešení úkolu podle předloženého vynálezu je tudíž předložen způsob oddělování kyseliny akrylové z plynné reakční směsi z katalytické oxidace propylenu a/nebo akroleinu v plynné fázi protiproudou absorpcí vysokovroucí inertní hydrofóbní organickou kapalinou, při kterém se plynná reakční směs zavádí do absorpční kolony v protiproudu ke klesající vysokovroucí inertní hydrofóbní organické kapalině a nakonec se ze získávané odtékající kapaliny obsahující kyselinu akrylovou z absorpční kolony rektifikačně odděluje kyselina akrylová, který se vyznačuje tím, že plynná reakční směs, která má žádoucí teplotu, se zavádí pod nejnižší výplň výplňové kolony vybavené v podstatě průchodně uspořádanou výplní, která je rozčleněna ve dvě části, které navzájem odděluje prostupné spojení pouze pro stoupající směs páry a plynu, přičemž do spodní části se pod spodní z nejnižších výplní (do zaváděcího místa 1) v protiproudu zavádí plynná reakční směs stoupající k horní z nejvyšších výplní spodní části (zaváděcí místo 2), přičemž na průřezu kolony se rozděluje vysokovroucí hydrofóbní

organický absorpční prostředek a přitom se v podélném směru k této části kolony odebírá část klesající kapaliny, chladí se a zavádí zpět do výplňové kolony ochlazená v oblasti rozprostírající se od odváděcího místa (odváděcí místo 1) až do zaváděcího místa 2, do horní části výplňové kolony se zavádí směs páry a plynu stoupající odpovídajícím prostupným spojením do horní z nejvyšších výplní (zaváděcí místo 3), přičemž na průřez kolony se zavádí v protiproudu studená voda, spojení je vybaveno jako sběrné dno pro klesající kapalnou fázi z horního části kolony, která se v tomto sběrném dnu rozděluje na převážně organickou fázi a převážně vodnou fázi, přičemž organická fáze vycházející ve sběrném dnu se odebírá a zavádí zpět do spodní části kolony, vodná fáze vycházející ve sběrném dnu se sama rovněž odvádí (odváděcí místo 3), z odebrané vodné fáze odděluje a odvádí v takovém podílu, že v tomto podílu obsažené množství vody odpovídá množství vodní páry vykondenzované ze směsi páry a plynu stoupající dělicím spojením, přičemž zbyvající zbytkové množství odpovídající vodné fáze se ochlazuje a zavádí zpět do zaváděcího místa 3 horní části kolony v okruhu, z hlavy kolony se odvádí plynná fáze nezkapalněná studenou vodou a spodek kolony sestávající hlavně z kyseliny akrylové a z vysokovroucího organického absorpčního prostředku se zavádí přímo do rektifikační kolony a sama kyselina akrylová se rektifikačně odděluje z této kapaliny ze spodku o sobě známým způsobem.

S výhodou se svrchu uvedená rektifikační kolona provozuje s více než 20 teoretickými dělicími stupni a za sníženého tlaku. Zvláště účelné je pracovat při tlaku na hlavě pod 10 kPa. Obzvláště příznivé se používá k odpařování potřebnému v rámci rektifikace spádová filmová odparka a tak se provádí šetrný způsob odpařování.

Samozřejmě se způsob podle tohoto vynálezu může

používat odpovídajícím výhodným způsobem také k oddělování kyseliny methakrylové z plynné reakční směsi z katalytické oxidace výchozích sloučenin se 4 atomy uhlíku nebo výchozích sloučenin se 4 chráněnými atomy uhlíku v plynné fázi (například butenu, terc.-butenolu, etherů terc.-butanolu, methakroleinu a podobně, srovnej DE spis č. 44 05 059A). Hlavní výhoda způsobu podle tohoto vynálezu spočívá v minimálním celkovém použití energie a je zvláště založena na šetrném zpracování velmi reaktivních nenasycených karboxylových kyselin, snížením nekontrolovaných reakcí.

Příklad provedení vynálezu

Při způsobu katalytické oxidační výroby kyseliny akrylové z propylenu v plynné fázi, při kterém se jako ředící prostředek používá dusík, se dosáhne plynné reakční směsi, která má toto složení:

- 13,5 % hmotnostních kyseliny akrylové,
- 0,25 % hmotnostních vedlejších produktů vroucích za normálního tlaku při teplotě vyšší než má kyselina akrylová (vysokovroucí látky),
- 5,35 % hmotnostních vedlejších produktů vroucích za normálního tlaku při teplotě nižší než má kyselina akrylová (nizkovroucí látky, například voda, akrolein, formaldehyd, acetaldehyd a zvláště kyselina octová),
- 80,9 % hmotnostních zbytkového plynu (v podstatě dusíku, stop oxidů uhlíku a propylenu).

Plynná reakční směs má teplotu 277 °C.

220,2 kg/h této plynné reakční směsi se nepřímo ochlazuje na teplotu 204 °C ve výměníku tepla, tvořeném svazkem trubek. Jako chladicí prostředí se používá směs, která sestává ze 75 % hmotnostních difenyletheru a 25 %

hmotnostních difenylu.

Nakonec se ochlazená plynná reakční směs zavádí do výplňové kolony (o vnitřním průměru 316 mm), se stěnami z ušlechtilé oceli (tloušťka stěny 4 mm), s uspořádanou výplní Mellapak, zhotovenou firmou Sulzer AG, Winterthur (Švýcarsko). Kolona se nachází v bezprostředním styku s okolní atmosférou (o teplotě 25 °C) a je zhotovena, jak je uvedeno dále.

Na nosný rošt nacházející se v horním zaváděcím místě pro ochlazenou plynnou reakční směs se v bezprostředním sousedství na sebe uloží nejprve 2 z výše uvedených výplní typu 125 Y a nakonec 16 z výše uvedených výplní typu 250 Y (průměr jednotlivých výplní činí 314 mm a výška obnáší 210 mm), jako první výplně. Pod nosným roštěm u přívodu kapaliny ze spodku se nachází konstrukční díl o délce 800 mm. Zaváděcí místo ochlazené reakční směsi (zaváděcí místo 1) je umístěno ve středu konstrukčního dílu. 50 mm nad koncem první výplně je instalováno sběrné dno pro klesající kapalinu jdoucí přes průřez kolony, které ve středu má k prostupu pro stoupající směs páry a plynu zastřešený komín (o výšce 400 mm a průměru 106 mm), okolo kterého jsou symetricky umístěny čtyři přepadové trubky (o výšce 300 mm a průměru 43 mm).

Z tohoto sběrného dna (odváděcího místa 1) se kontinuálně odvádí 1700 kg/h kapalná fáze přibývající na toto sběrné dno o teplotě 59,9 °C, chladí se na teplotu 42 °C a bezprostředně nad koncem druhé náplně se zavádí zpět při této teplotě do výplňové kolony.

Druhá výplň sestává ze tří bezprostředně navzájem uspořádaných výplní téhož druhu (typu 250 Y), které jsou uloženy na horním nosném roštu nacházejícím se na prostupném komínu nad sběrným dnem a dělí odváděcí místo 1 od místa pro

zpětné zavádění. Nad místem pro zpětné zavádění je navzájem uspořádaných 13 dalších výplní typu 250 C (třetí výplně). Na konci těchto třetích výplní se nachází přívodní místo pro absorpční prostředek (zaváděcí místo 2). Jako absorpční prostředek se používá směs, která obsahuje 57,4 % hmotnostních difenyletheru, 20,7 % hmotnostních difenylu a 20 % hmotnostních o-dimethylftalátu. V zaváděcím místě 2 je teplota 52 °C a dodává se množství 160,8 kg/h.

Bezprostředně pod zaváděcím místem 2 se nachází dělicí kominová vestavba, v jejíž horní části je umístěno dalších 5 na sobě umístěných uspořádaných výplní stejného druhu (typ 250 Y) (čtvrté výplně). Bezprostředně nad koncem čtvrté výplně se nachází vstupní místo cirkulačního okruhu studené vody (zaváděcí místo 3). Od sběrného dna dělicí kominové vestavby se odebírá 370 kg/h vodné fáze (odváděcí místo 2) a z něho se odděluje 6,7 kg/h a odvádí. Zbývající množství se zavádí zpět do zaváděcího místa 3. Teplota na odvodu činí 40,5 °C a zpět zaváděný tok se ochlazuje na teplotu 25 °C. Odebíraná vodná fáze obsahuje 6,9 % hmotnostních kyseliny akrylové (ztráta) a 93,1 % hmotnostních vody s nízkovroucími látkami. Výplňová kolona je nahoře otevřená. Přes tento otvor se odvádí 181,8 g sloučenin tvořících plyn o teplotě 26,6 °C. Tento odpadní plyn sestává z 2 % hmotnostních vodní páry, více než 97,8 % hmotnostních zbytkového plynu, méně než 0,1 % hmotnostního kyseliny akrylové a méně než 0,1 % hmotnostního absorpčního prostředku. Tlak na hlavě kolony činí 115 kPa a v zaváděcím místě 1 obnáší 124 kPa. Organická fáze vycházející na odváděcím místě 2 se vrací zpět v zaváděcím místě 2 do obohacovací části.

Odvod kapaliny ze spodku činí 192,5 kg/h, příslušná teplota na výstupu obnáší 118,4 °C. Složení kapaliny ze spodku odpovídá 15,2 % hmotnostním kyseliny akrylové, 84,35 % hmotnostním absorpčního prostředku, 0,29 % hmotnostního

složek, které mají teplotu varu vyšší než má kyselina akrylová (anhydrid kyseliny maleinové, anhydrid kyseliny ftalové a podobně) a 0,16 % hmotnostního nízkovroucích látek včetně vody.

Odváděná kapalina ze spodku se zavádí do obvyklé rektifikační kolony s uspořádanou výplní (výplňová kolona s uspořádanou výplní) a o sobě známým způsobem rektifikačně dělí za sníženého tlaku. Kyselina akrylová se přitom dostává přes boční odvod o čistotě 99,7 % hmotnostních. Na hlavě kolony odpadá malé množství nízkovroucích látek a kapalina ze spodku se znovu používá jako absorpční prostředek. Odpovídajícím způsobem se zavádí na hlavu této rektifikační kolony fenothiazin, který se používá jako inhibitor polymerace.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

Způsob oddělování kyseliny (meth)akrylové z plynné reakční směsi z katalytické oxidace v plynné fázi protiproudou absorpcí vysokovroucí inertní hydrofóbní organickou kapalinou, při kterém se reakční směs zavádí do absorpční kolony v protiproudu ke klesající vysokovroucí inertní hydrofóbní organické kapalině a nakonec se z odtékající kapaliny obsahující kyselinu (meth)akrylovou z absorpční kolony rektifikačně odděluje kyselina akrylová, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se v absorpční koloně přirozeným způsobem překrývá probíhající absorpční proces rektifikačním procesem, zatímco se z absorpční kolony odvádí množství energie, vycházející z přirozeně odevzdané energie, dosahované na základě styku s okolní atmosférou.

