



**(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT**

81082

C (15) Patenti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen
Patent- och registerstyrelsen 10 00 1980

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

C 07C 51/377, 57/04, 67/317, 69/54

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	841520
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	16.04.84
(24) Alkuperäisyys - Löpdag	16.04.84
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	17.10.85
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.05.90

S U O M I - F I N L A N D
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(71) Hakija - Sökande

1. Ashland Oil, Inc., 1401 Winchester Avenue, Ashland, Ky., USA, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Frank, Peter J., 6476 Woodthrush Drive, Westerville, Ohio, USA, (US)
2. Hite, Jerry R., 1430-H Cross Creek Drive, Columbus, Ohio, USA, (US)

(74) Asiamies - Ombud: Berggren Oy Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Metakryylihapon talteenotto
Återvinning av metakrylsyra

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

US A 4216076 (C 10 G 9/16)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksinnön kohteena on menetelmä metakryylihapon talteenottamiseksi ja puhdistamiseksi isovoihapon höyryfaasin katalyyttisestä oksidehydrogenaatiosta, missä menetelmässä myötvirtatukkeutuminen on vältetty lisäämällä pieni määrä pinta-aktiivista ainetta kaasumaiseen ulosvirtaukseen kondensaatiopisteessä tai lähellä sitä.

Uppfinningen avser ett förfarande för återvinning och rening av metakrylsyra från katalytisk oxidehydrogenation av en ångfas av isobutylsyra, vid vilket förfarande nedströms-tilltappning undvikits genom tillföras av en liten mängd ytaktiv medel till den gasformiga effluenten vid kondensationspunkten eller i dess närhet.

Metakryylihapon talteenotto

Tämän keksinnön kohteena on menetelmä isovoihapon tai sen esterien katalyyttiseksi oksidehydroaukseksi höyryfaasissa metakryylihapon tai sen esterien muodostamiseksi, jossa kaasumainen tuote kondensoidaan ja puhdistetaan.

On tunnettua, että metakryylihappoa tai sen estereitä voidaan valmistaa katalyyttisellä isovoihapon tai sen esterien höyryfaasioksidehydrogenaatiolla. US-patentti 3 948 959 esimerkiksi kuvaa kaasufaasioksidehydrogenaatiomenetelmää, jossa α, β -olefiinisesti tyydyttämättömät hapot otetaan talteen käyttämällä rautafosfaattityypistä katalyyttiä. Reaktio suoritetaan lämpötilassa 100-500°C ja reaktiotuotteet jättävät reaktorin kaasumaisessa muodossa. Yksityiskohdista ei ole annettu siitä, kuinka olefiinisesti tyydyttämätön happo voitaisiin ottaa talteen ja puhdistaa, jos kyseessä olisi teknillinen menetelmä, mutta on yleistä kondensoida kaasumainen ulosvirtaus jäähdyttämällä sisääntulevalla nesteellä, kuten vedellä, tai ilman nestettä. Täten kondensoitunut neste käsitellään edelleen tuotteen erottamiseksi ja puhdistamiseksi.

On hyvin tunnettua, että metakryylihapo ja sen esterit ovat aktiivisia vinyylimonomeereja, jotka polymeroituvat helposti katalysoitaessa erilaisilla herättimillä ja lämmöllä. Täten on tavanomaista tällä tekniikan alueella käyttää polymerointi-inhibiittejä niiden talteenotossa, puhdistuksessa ja varastoinnissa näiden materiaalien ennenaikaisen polymeroitumisen estämiseksi. Polymerointi-inhibiitit eivät aina ole tehokkaita, erityisesti, kun niitä on läsnä metakryylihapossa tai estereissä, jotka ovat kaasumaisessa faasissa tai lähellä sitä, kun ne ovat oksidehydrogenaatioprosessissa. Tuloksena usein esiintyy näiden materiaalien ennenaikaista polymeroitumista, kun näitä kondensoidaan oksidehydrogenaatioulosvirtauksesta, ja tämä polymeerin muodostuminen lopullisesti aiheuttaa putkien ja kolonnien

tukkeutumista teknillisen laitteiston talteenotto- ja puhdistusosuudessa. Seurauksena olevat laitoksen tai laitoksen osastojen työnseisaukset polymeeritukkeutumien poistamiseksi ovat kalliita ja aikaavieviä. Eräs onnistunut ratkaisu tähän probleemaan on lämmittää niiden putkien sisäpinta, jotka yhdistävät hapetusreaktorin seuraavaan prosessivaiheeseen, lämpötilaan, joka on korkeampi kuin ulosvirtauksessa olevien materiaalien kiehumispiste (Japan Kokai 75/126 605), mutta tämä menetelmä vaatii lisäenergiaa eikä todella ratkaise polymeerin muodostumisongelmaa, jonka esiintyminen on todennäköistä myötävirrassa talteenotto- ja puhdistusprosessissa.

Nyt on havaittu, että pinta-aktiivisen materiaalin lisäys kaasujen ulosvirtaukseen kaasufaasin hapettavasta dehydrogenaatioreaktiosta metakryylihapon tai sen esterien tuottamiseksi mainitun ulosvirtauksen kondensaatiopisteessä tai lähellä sitä estää tehokkaasti tukkeutumista menetelmän talteenotto- ja puhdistusosuudessa metakryylihapon tai sen esterien valmistamisessa.

Keksinnölle on siten tunnusomaista se, mitä sanotaan patenttivaatimuksen 1 tunnusosassa.

Erityisesti on havaittu, että metakryylihapon valmistuksessa isovoihapon kaasufaasikatalyyttisellä oksidehydrogenaatiolla estyy reaktorin ulostulon seuraavaan prosessilaitteeseen yhdistävän putkijohtoverkon tukkeutuminen johtamalla ei-ionista, anionista tai kationista pinta-aktiivista ainetta reaktorin kaasun ulosvirtaukseen mainitun ulosvirtauksen kondensaatiopisteessä tai lähellä sitä.

On havaittu, että normaali pitkäkestoinen oksidehydrogenaatioreaktorin toiminta johtaa oksidehydrogenaatioreaktorin putkiverkon tukkeutumiseen myötävirtaan. Yritykset estää tätä myötävirtaan tukkeutumista sisällyttämällä polymerointi-inhibiittia myötävirtaputkikuljetukseen tukkeutumisen estämiseksi ovat epäonnistuneet. On havaittu kuitenkin, että pinta-aktiivisten dispergointiaineitten käyttö tähän tarkoituk-

seen estää tukkeutumista, jota muuten esiintyy.

Isovoihapon oksidehydrogenaatio metakryylihapoksi suoritetaan höyryfaasissa korkeissa lämpötiloissa, kuten aikaisemmin osoitettiin. Hapen (ilman) ja veden läsnäollessa reaktiotuotteet kondensoidaan ja ulosvirtaukset kootaan myötävirtaan erottamiseksi ja puhdistamiseksi. Juuri kondensaatiopisteessä tai lähellä sitä tavallisesti huomataan kiinteän tukkimateriaalin muodostumista (todennäköisesti polymetakryylihapon), ja sellainen tukkeutumisen jatkuminen mahdollisesti aiheuttaa myötävirtaan putkiston tukkeutumista. Tämä vähentää metakryylihapon kokonaistuotantoa ja aiheuttaa jaksotaisia työnseisauksia vaurioituneen putkiston, venttiilien, kolonnien jne. puhdistamiseksi.

Tukkeutumista voidaan estää johtamalla pinta-aktiivista ainetta määrässä 1-6000 ppm reaktorin myötävirtaosuuteen muiden kaasumaisen tuotteen komponenttien painon perusteella ulosvirtauksen kondensaatioalueella tai juuri ennen sitä. Ainoa huomioon otettava varotoimenpide on se, että pinta-aktiivista ainetta ei pitäisi johtaa talteenottojaksoon pisteessä, jossa lämpötila on pinta-aktiivisen aineen hajautumispisteessä tai sen yläpuolella. Vaikka täsmällistä mekanismia siitä, miten pinta-aktiivinen aine toimii tukkeutumisen estämiseksi talteenotto- ja puhdistusjaksossa, ei tunnetakaan, uskotaan että pinta-aktiivinen aine on ainakin osittain tehokas, koska se estää adheesiota putken sisäseinämiin kaikille polymetakryylihapoille, mitä voi muodostua reaktorin ulosvirtauksen kondensoitumisen seurauksena. On siis mahdollista, että pinta-aktiivinen aine estää metakryylihappoa tarttumasta putken seinämiin ja muodostamasta polymerointipaikkoja.

Kuten aikaisemmin painotettiin jokaista pinta-aktiivista ainetta voidaan käyttää keksinnössä. Tyypillisiä pinta-aktiivisia ainetyyppejä, jotka ovat käyttökelpoisia menetelmässä ovat alkyylisulfonaatit, sulfonoidut amiinit ja amidit, difenyylisulfonaatit, etoksyloidut rasvahapot, ligniini

ja ligniinijohdannaiset, olefiinisulfonaatit, fosfaattijohdannaiset, polyaminokarboksyylihapot, alkyylisulfosukkinaatit, alkoholisulfaatit, etoksyloidut alkoholisulfaatit, etoksyloittujen alkyylifenolien sulfaatit ja sulfonaatit, rasvaesterien sulfaatit, öljyjen ja rasvahappojen sulfaatit ja sulfonaatit, bentseenin sulfonaatit, tolueeni ja ksyleeni, kondensoituneen naftaleenin sulfonaatit, dodekyyli- ja tridekyylibentseenin sulfonaatit, raakaöljyn sulfonaatit, tauraatit, yleensä pinta-aktiiviset ainetyypit, joita on täydellisemmin kuvattu julkaisussa Chemical and Engineering News, January 11, 1982, sivut 13-16. Erityisen edullisia ovat ei-ioni-tyyppiset alkyylifenolietoksyylaattityyppiset, pinta-aktiiviset aineet, joita voidaan lisäksi kuvata orgaanisten tavallisesti etyleenioksidihapettimia sisältävien hydrofobien muodostamiseksi ionisesti neutraaliksi yhdisteeksi.

Tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä käytettäviä pinta-aktiivisia aineita voidaan käyttää itsessään liuoksessa tai suspensiossa vedessä.

Tämän keksinnön mukaista menetelmää kuvataan tarkemmin seuraavassa esimerkissä.

Esimerkki

A. Hapettava dehydrogeneraatioreaktio suoritettiin putkimaisessa ruostumatonta terästä olevassa 1,4 m pitkässä reaktorissa, jonka sisähalkaisija oli 22 mm. Reaktorissa oli 4,8 mm ferrifosfaattipellettejä katalyyttinä. Reaktorin syöttö oli isovoihapon: hapen: typen: veden seos moolisuhteessa 1:0,7:3,4:20, tässä järjestyksessä. Reaktiolämpötila oli $380 \pm 5^{\circ}\text{C}$, reaktorin paine 10,3 kPa ja joka tunti katalyytin läpimenevän virtauksen paine oli 4. Reaktio tuotti alussa 0,36 kg per tunti metakryylihappoa per kg katalyyttiä. Noin 36 tunnin kuluttua jatkuvaa reaktiota 12 mm ulkohalkaisijaltaan, 9,5 mm sisähalkaisijaltaan oleva lauhdutin tukkeutui riittävällä määrällä kiinteää materiaalia saaden aikaan 50-70 kPa paineen pienentymisen reaktorissa. Tämä on vertailu-

tarkoituksiin käytettävä esimerkki ja on tämän keksinnön suojapiirin ulkopuolella.

B. Proseduuri A toistettiin paitsi, että ei-ionista pinta-aktiivista oktyylifenoksietaanolia, joissa oli 10 moolia etyleenioksidia (Triton X-100, Rohm and Haas Company) sisällytettiin 200 osaa per miljoona muihin kaasumaisessa tuotteessa olevien komponenttien painoon nähden lauhduttimen putkiston siihen alueeseen, jossa höyryn lämpötila oli vähän vähemmän kuin 250°C , jotta pinta-aktiivisen aineen lämpöhaajaantumista ei tapahtuisi. 650 tunnin jatkuvan käytön jälkeen ei paineen pienentymistä havaittu systeemissä.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä isovoihapon tai sen esterien katalyyttiseksi oksidehydruukseksi höyryfaasissa metakryylihapon tai sen esterien muodostamiseksi, jossa kaasumainen tuote kondensoidaan ja puhdistetaan, **tunnettu** siitä, että kaasumaiseen tuotteeseen lisätään tuotteen kondensaatio- tai noin kondensaatiopisteessä 1-6000 ppm ei-ionista pinta-aktiivista ainetta, joka on alkyylifenoli-etoksyylaattityyppiä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kaasumaisessa tuotteessa käytetään noin 200 ppm pinta-aktiivista ainetta.

Patentkrav

1. Förfarande för katalytisk oxidehydrogenering i ångfas av isosmörtsyra eller dess estrar under bildning av metakrylsyra eller estrar därav, i vilket den gasformiga produkten kondenseras och renas, **kännetecknat** av att 1-6000 ppm av ett icke-joniskt ytaktivt medel av alkylfenol-etoxylattyp tillsätts den gasformiga produkten på eller vid produktens kondensationspunkt.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, **kännetecknat** av att cirka 200 ppm av det ytaktiva medlet användes i den gasformiga produkten.