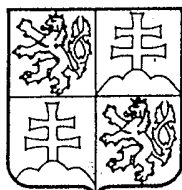


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

270 612

(21) PV 9481-87.S
(22) Přihlášeno 18 12 87

(40) Zveřejněno 14 08 89
(45) Vydáno 04 06 91

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 67/03//
C 07 C 69/54

(75) Autor vynálezu BERÁNEK JAN ING. CSc., PARDUBICE

(54)

Způsob oddělení a čištění metanolu při reesterifikaci metylmetakrylátu butanoly a zařízení k provádění tohoto způsobu

(57)

Způsob oddělení a čištění metanolu při reesterifikaci metylmetakrylátu butanoly za přítomnosti chlorovodíkových rozpouštědel tak, že směs par obohacená v rektifikační koloně metanolem se po kondenzaci a ochlazení uvádí v kontakt s vodou, přičemž těžší metanolicke fáze se periodicky odpouští a čistí se ve třech kontinuálně pracujících rektifikačních stupních. Oddělování a čištění metanolu se provádí v zařízení k provádění tohoto způsobu.

Vynález se týká způsobu oddělení a čištění metanolu uvolňujícího se z reakční směsi při přípravě butylmetakrylátu vsádkovou reesterifikací metylmetakrylátu n- a izobutanolem a zařízení k provádění tohoto způsobu.

Způsob přípravy butylmetakrylátu reesterifikací metylmetakrylátu je dobře známý a jeho princip byl popsán např. v přehledné rešerši J.K. Haken: Synthesis of Acrylic Estere by Transesterification (Noyes Development Corp. USA).

Při reesterifikaci metylmetakrylátu n- a izobutanolem se uvolňuje do reakční směsi metanol. Oddestilováváním metanolu se ovlivňuje rovnovážné složení reakční směsi tak, že postupně zreaguje téměř veškerý výchozí alkohol. Problémem při reesterifikaci je odstraňování metanolu a jeho ekonomické využití, při současném vyloučení vodných a organických 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 % hmotn. metanolu. Body 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, pracujících s postupně vzrůstajícím refluxním poměrem, který je řízen podle složitých algoritmů pomocí vysoce citlivých čidel. Získaný destilát, který v příznivém případě obsahuje nejméně 30 % hmot. 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 vzdálenost zatěžuje zvýšenou měrou proces.

Známe je také použití rozpouštědel při reesterifikaci, která 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 % hmot. metanolu lze vracet přímo do reaktoru nebo do rektifikační kolony jako zpětný tok a tak snižovat spotřebu z rozpouštědla.

I v tomto případě je však nezbytná při reesterifikaci účinná rektifikační kolona, 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 chladicího 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 odtahovaná z děličky destilátu obsahovat např. 92 % hmot. metanolu, 7,2 % hmot. hexanu a 0,8 % hmot. metylmetakrylátu. Tuto směs nelze vracet do výroby metylmetakrylátu a pro její likvidaci lze uvažovat jen spalování nebo vhodnou kombinaci fyzikálně chemických metod separace. Prostou frakční destilací není možné jednotlivě složky oddělit. Jednoduchý způsob vhodný pro průmyslové zpracování této směsi však doposud 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.

Oddělení a čištění metanolu uvolňujícího se z reakční směsi při přípravě vyšších esterů kyseliny metakrylové reesterifikací metylmetakrylátu řeší v poslední době postup podle AO 270 611. Podstatou postupu je extrakce destilátu při reesterifikaci vodnou fází a zpracování vodné fáze ve třech kontinuálních rektifikačních stupních, při němž se získá vysoce čistý metanol a ostatní složky vodné fáze se recyklují do stupně extrakce destilátu. Postup však není vhodný pro reesterifikaci metylmetakrylátu butanolu, které vzhledem ke své vysoké těkavosti a schopnosti tvořit azeotropické směsi s některými rozpouštědly značištuje odpadní metanol a znemožňují jeho čištění.

Vynález si kladl za úkol zjednodušit a zefektivnit způsob oddělení a čištění metanolu uvolňujícího se z reakční směsi při přípravě butylmetakrylátu vsádkovou reesterifikací metylmetakrylátu *n*- a izobutanolem 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 vynálezu spočívá v tom, že páry vystupující z vroucí směsi při reesterifikaci metylmetakrylátu se obohacují metanolem v rektifikační koloně o účinnosti nejméně pěti teoretických pater a po kondenzaci a ochlazení se uvádí v kontakt s vodou, přičemž těžší metanolicí fáze se odpouští periodicky obvykle po skončení vsádkové operace a čistí se ve třech kontinuálně pracujících atmosferických rektifikačních stupních, z nichž v prvním stupni se jako destilát oddělí cyklohexan a metylmetakrylát, ve druhém stupni se oddělí v patním odtahu voda obsahující méně než 0,01 % hmot. metanolu, 0,1 % hmot. butanolu a 0,01 % hmot. metylmetakrylátu a v bočním odtahu po ochlazení nebo kondenzaci a rozsazení fází v děličce butanol nasycený vodou a ve třetím stupni se získá jako destilát metanol čistoty vyšší než 99,5 % hmot.

Destilát z prvního rektifikačního stupně alespoň část vody z patního odtahu druhého rektifikačního stupně a butanolicí fáze z bočního odtahu téhož 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 butanolu ve vsádce 0,45 až 1,8:1, s výhodou 1 až 1,2:1.

Zařízení pro oddělení a čištění metanolu je schematicky znázorněno na obr. 1. Sestává z válcové extrakční nádoby 1, oddělovacího zásobníku 2, směšovacího zásobníku 3, tří rektifikačních náplňových nebo patrových kolon s kondenzátory a děliči zpětného toku 4, 5 a 6 z chladiče nebo kondenzátoru a děličkou fází 7, přičemž nádoba 1 je propojena se zásobníkem 2 a s nástřikovým patrem v 8 až 10/10 výšky kolony, pata 4 se zásobníkem 3 a nástřikovým patrem ve 2 až 6/10 výšky kolony 5, hlava kolony 5 s nástřikovým patrem ve 2 až 6/10 výšky kolony 6, pata kolony 6 se zásobníkem 3 a chladič nebo kondenzátor s děličkou fází 7 s odtahovým patrem ve výšce 2 až 5/10 kolony 5 a nejbližší nižším návratným patrem téže kolony.

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

Rektifikační kolona 4 má účinnost 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 ku destilátu až 5:1.

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

Při postupu přípravy butylmetakrylátu podle tohoto vynálezu není zapotřebí vysoce účinná rektifikační kolona. Experimentálně i početně bylo prokázáno, že postačí kolona o účinnosti 5 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 by byl krajně nežádoucí, protože by došlo k nevratné deaktivaci katalyzátoru, i při její koncentraci až 1 % hmot., což je více než 100 násobek její rozpustnosti v uhlovodíkovém rozpouštědle. 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 samoregulační 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 odhadovat konec reakce.

Bylo překvapivě zjištěno, že při použití vestavby do děličky fází postačí proti údajům DE 2 317 226 pro účinnou extrakci metanolu i velice nízká vrstva vody, v laboratoři méně jak 5 cm a v modelovém měřítku při velikosti vsádky 150 kg méně jak 40 cm. Do děličky - extraktoru je výhodné recyklovat destilát z prvního rektifikačního stupně a butalickou fázi z bočního odtahu druhého stupně. Složky destilátu, metanol, metylmetakrylát, butanol a zčásti uhlovodíkové rozpouštědlo se rozpustí v předložené vodě a nezatěžují energeticky průběh reesterifikace.

Při separaci butanolu ve druhém rektifikačním stupni se odebírá na vhodném místě kolony, v němž se vytvoří koncentrační maximum, buď část parní fáze nebo veškerá kapalná fáze. Po kondenzaci a/nebo ochlazení se v děličce oddělí butanol nasycený vodou a vodná fáze nasycená butanolem se vrací do kolony. Tímto způsobem se odčerpá prakticky všechny butanol a jeho koncentrace na hlavě kolony i ve vařákovém odtahu je zanedbatelná. Umožní se tak získat v dalším stupni vysoce čistý metanol.

Voda cirkuluje popsaným 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 čs. autorského osvědčení č. 209 978 by tato vlhkost neměla přestoupit 0,3 % hmot. 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 butanolem získá metanol, podle potřeby vysoké čistoty, vhodný pro jakékoliv průmyslové použití a ostatní složky, rozpouštědlo, metylmetakrylát, butanol 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 9,5 kg n-butanolu, 14,7 kg metylmetakrylátu, 17,5 kg cyklohexanu a odpovídající množství báze katalyzátoru, bylo připojeno přes rektifikační kolonu o průměru 10 cm, a výšce 200 cm, naplněnou Raschigovými kroužky o průměru 10 mm, s kondenzátorem a děličkou 1. Dělička byla vysoká 150 cm, průměru 200 mm. Ve výšce 100 mm od spodní výpusti bylo děrované falešné dno a na něm nasypaná vrstva 200 mm Raschigových kroužků rovněž průměru 10 mm. Zkondenzovaný destilát byl uváděn pod falešné dno děličky. Horní část děličky byla propojena s horní částí rektifikační kolony. Před začátkem reesterifikace bylo do děličky nalito 2,5 l vody a dělička doplněna až po přepad cyklohexanem.

V průběhu reesterifikace stoupla teplota zvolna na hlavě kolony z původních 69 na 78 °C. Zpětný tok cyklohexanu z děličky do kolony činil přibližně 28 l/h. V děličce 1 se postupně koncentroval vodně metanolickeý roztok. Po 1 h se hladina vodné fáze zvýšila o 4 l, po 2 h o 2 l, po 4 h o 1 l. Reesterifikace byla ukončena po celkové reakční době 4 h 30 min., když poslední půl hodiny byl přírůstek objemu vodné fáze v děličce již nepostřehnutelný. Analýzou vodné fáze bylo zjištěno 87,1 % hmot. metanolu, 4,8 % hmot. metylmetakrylátu a 6,9 % hmot. butanolu a 1,2 % hmot. cyklohexanu.

Vodná fáze z děličky byla spuštěna do zásobníku 2, v tomto případě PE lahve a odtud byla plynule nástřikovávána dávkovacím čerpadlem rychlostí 1 300 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: 55,5 % hmot. metanolu, 5,8 % hmot. vody, 26 % metylmetakrylátu, 0,2 % hmot. butanolu a 6,5 % hmot. cyklohexanu.

Patní odtah z kolony 4 byl shromažďován v zásobníku 3. Obsahoval kromě vody a metanolu a butanolu méně než 0,005 % hmot. metylmetakrylátu a nezjistitelná množství cyklohexanu. Byl kontinuálně nástřikován do následující kolony 5 zhotovené rovněž ze skla o průměru 40 mm. Kolona byla rozdělena na dvě části. Délka horní části byla 940 mm, délka spodní části 300 mm. Páry ze spodní části volně procházely do horní části kolony přes falešné dno. Veškerá kapalina tekoucí z horní části kolony byla pomocí sběrače ve falešném dnu odtahována a uváděna mimo kolonu do ventilového děliče proudu kapaliny ovládaného časovým spínačem a odtud přes spirálový chladič do kontinuálně pracující děličky. V děličce bylo automaticky pomocí spínací elektrody udržováno konstantní fázové rozhraní odčerpáváním vodné fáze do druhé spodní části kolony. Butanolvá fáze děličky odtékala volným přepadem. Nástřik byl do kolony uváděn 430 mm od spodního okraje horní části kolony. Kolona pracovala při konstantním refluxním poměru 2:1. Patní odtah obsahoval méně než 0,005 % hmot. metanolu, 0,01 % hmot. metylmetakrylátu a 0,001 % hmot. butanolu. Organická fáze z děličky obsahovala 40 % hmot. butanolu a 2 % hmot. metanolu.

Destilát o koncentraci metanolu větší než 90 % hmot. byl po kondenzaci bezprostředně uváděn do třetí kolony 6 ve výšce 780 mm ode dna. Skleněná kolona měla rovněž průměr 40 mm. Výška náplně byla 2 000 mm. Kolona pracovala při konstantním refluxním poměru 2:1. Příkon tepla do vařáku byl regulován tak, aby teplota na spodu kolony byla udržena v rozmezí 70 až 75 °C. Patní odtah potom obsahoval méně než 80 % hmot. metanolu. Destiloval čistý metanol obsahující méně než 0,01 % hmot. ostatních organických příměsí a do 0,1 % hmot. vody.

Kolony byly plněny Berlovými sedly o průměru 4 mm.

Destilát z kolony 4, organická fáze z děličky, a voda z patního odtahu kolony 5 byly nality do děličky 1, bylo přilito 2,3 l čerstvé vody (kondenzátu) a dělička byla doplněna po přepad 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 butylmetakrylátu vypíráním vodou vsádkovou reesterifikací metylmetakrylátu n- a isobutanolem za přítomnosti uhlovodíkových rozpouštědel typu n-, iso, cyklo- a alkylcykloalkánů a jejich směsí majících 5 až 8 atomů uhlíku v molekule, vyznačený tím, že směs par vystupující z vroucí směsi při reesterifikaci metylmetakrylátu obohacená v rektifikační koloně o účinnosti nejméně pěti teoretických pater metanolem se po kondenzaci a ochlazení uvádí v kontakt s vodou, přičemž celkové množství vody, které se uvádí do kontaktu s kondenzovanými parami, se volí v molárním poměru k ekvivalentu výchozího butanolu ve vsádce 0,45 až 1,8:1, lehčí oddělená uhlovodíková fáze se nepřetržitě vrací jako zpětný tok na hlavu rektifikační kolony, těžší 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 jako destilát oddělí cyklohexan a metylmetakrylát, ve druhém stupni se oddělí v patním odtahu voda obsahující méně než 0,01 % hmot. metanolu, 0,01 % hmot. butanolu a 0,1 % hmot. metylmetakrylátu a v bočním odtahu po ochlazení nebo kondenzaci a rozsazení fází v děličce butanol nasycený vodou a ve třetím stupni se získá jako destilát metanol čistoty vyšší než 99,5 % hmot.

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 rektifikačního stupně a butanolicke fáze z bočního odtahu téhož stupně se recykluje a uvádí do kontaktu s kondenzovanými parami při následující operaci reesterifikace.

3. Způsob oddělení a čištění metanolu podle bodu 1, 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 butanolu ve vsádce s výhodou 1 až 1,2 : 1.

4. Zařízení pro oddělení a čištění metanolu podle bodu 1, vyznačené tím, že sestává z válcové extrakční nádoby (1), oddělovacího zásobníku (2), směšovacího zásobníku (3), tří rektifikačních náplňových nebo patrových kolon (4), (5), (6) s kondenzátory a děliči zpětného toku a z chladiče nebo kondenzátoru (7) s děličkou fází, přičemž nádoba (1) je propojena se zásobníkem (2) a pata kolony (4) se zásobníkem (3) a nástřikovým patrem v 8 až 10/10 výšky kolony (4), pata kolony (4) se zásobníkem (3) a nástřikovým patrem v 3 až 7/10 výšky kolony (5), hlava kolony (5) s nástřikovým patrem ve 2 až 6/10 výšky kolony (6), pata kolo-

ny (6) se zásobníkem (3) a chladič nebo kondenzátor s děličkou fází (7) s odtahovým patrem ve výšce 2 až 6/10 kolony (5) a nejbližší nižším návratným patrem téže kolony.

5. Zařízení pro oddělení a čištění metanolu podle bodu 4, vyznačené tím, že sestává z válcové extrakční nádoby (1) o poměru průměru k výšce 1:5 až 1:20 s objemem odspodu z 10 až 70 % vyplněným vestavbou, s přítokem kondenzátu bohatého na metanol umístěným u dna nádoby a odtokem lehčí fáze v horní části nádoby.

6. Zařízení pro oddělení a čištění metanolu podle bodů 4 a 5 vyznačené tím, že sestává z kolony (4) s účinností až 15 teoretických pater při poměru zpětného toku ku destilátu až 5:1, kolony (5) s účinností až 20 teoretických pater při poměru zpětného toku ku destilátu až 3:1 a kolony (6) s účinností až 25 teoretických pater při poměru zpětného toku ku destilátu až 5:1.

1 výkres

