

Verfahren zur kontinuierlichen Destillation von Acrylaten

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Destillation von Acrylaten mittels einer Rektifikationskolonne, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Acrylat im Zulauf der Rektifikationskolonne mindestens 80 Gew.-% beträgt, die Flüssigkeit im Sumpfbereich der Rektifikationskolonne mittels eines Verdampfers erwärmt wird und die produktberührten Teile des Verdampfers aus nichtrostendem Stahl sind.

Die auf Basis von Acrylaten hergestellten Polymere beziehungsweise Copolymere sind in Form von Polymerdispersionen von großer wirtschaftlicher Bedeutung. Sie finden beispielsweise Anwendung als Klebstoffe, Anstrichmittel oder Textil-, Leder- und Papierhilfsmittel.

JP H01-180850 A beschreibt den Einfluss der Oberflächenrauheit auf die Polymerentstehung in Destillationskolonnen.

JP 2001-213844 A beschreibt die Herstellung von Acrylaten und Methacrylaten. Zur Vermeidung von Korrosion, beispielsweise durch die verwendeten sauren Katalysatoren, werden Legierungen aus 6 bis 20 Gew.-% Nickel, 14 bis 24 Gew.-% Chrom und 0,5 bis 5,5 Gew.-% Kobalt vorgeschlagen.

WO 2005/040084 A1 beschreibt die Verwendung von Legierungen mit ausreichend Kupfer zur Vermeidung der Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren.

Acrylate werden üblicherweise durch Veresterung von Acrylsäure hergestellt. Die bei der Umsetzung erhaltenen Acrylate werden anschließend destilliert. Für die Reindestillation werden dabei Rektifikationskolonnen mit Verdampfern aus nichtlegierten Stählen verwendet.

Auf den Verdampferoberflächen entstehen Feststoffbeläge (Fouling), die den Wärmeübergang behindern und sogar zu Verstopfungen führen können. Diese Feststoffbeläge müssen regelmäßig mechanisch entfernt werden.

Es bestand demnach die Aufgabe ein verbessertes Verfahren zur Destillation von Acrylaten zu finden, insbesondere mit weniger Feststoffbeläge in den verwendeten Verdampfern.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur kontinuierlichen Destillation von Acrylaten mittels einer Rektifikationskolonne, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Acrylat im Zulauf der Rektifikationskolonne mindestens 80 Gew.-% beträgt, die Flüssigkeit im Sumpfbereich der

Rektifikationskolonne mittels eines Verdampfers erwärmt wird und die produktberührten Teile des Verdampfers aus nichtrostendem Stahl sind.

5 Geeignete Acrylate sind beispielsweise Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat. Acrylate werden auch als Acrylsäureester bezeichnet.

Der Gehalt an Acrylat im Zulauf der Rektifikationskolonne beträgt vorzugsweise mindestens 85 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 95 Gew.-%.

10

Der Zulauf der Rektifikationskolonne weist vorzugsweise eine Säurezahl von weniger als 100 mg Kaliumhydroxid pro g Zulauf, besonders bevorzugt von weniger als 10 mg Kaliumhydroxid pro g Zulauf, ganz besonders bevorzugt von weniger als 1 mg Kaliumhydroxid pro g Zulauf, auf. Zur Bestimmung der Säurezahl wird 1 g Zulauf mit 100 ml Ethanol verdünnt und mit 0,1 mola-

15

Die Rektifikationskolonne ist von an sich bekannter Bauart und besteht aus dem eigentlichen Kolonnenkörper mit den trennwirksamen Einbauten, einen Verdampfer im Sumpfbereich der Rektifikationskolonne und einen Kondensator im Kopfbereich der Rektifikationskolonne. Bei der

20 kontinuierlichen Destillation wird kontinuierlich Zulauf in die Rektifikationskolonne dosiert und kontinuierlich destilliertes Acrylat abgezogen.

25

Als trennwirksame Einbauten kommen prinzipiell alle gängigen Einbauten in Betracht, beispielsweise Böden, Packungen und/oder Schüttungen. Von den Böden sind Glockenböden, Siebböden, Ventilböden, Thormannböden und/oder Dual-Flow-Böden bevorzugt, von den Schüttungen sind solche mit Ringen, Wendeln, Satteln, Raschig-, Intos- oder Pall-Ringen, Barrel- oder Intalox-Sätteln, Top-Pak etc. oder Geflechten bevorzugt.

30

Der Verdampfer ist von an sich bekannter Bauart. An den produktberührten Teilen des Verdampfers findet der Wärmetransport vom Verdampfer auf die zu verdampfende Flüssigkeit statt. Geeignete Verdampfer sind beispielsweise Rohrbündelwärmetauscher. Ein Rohrbündelwärmetauscher besteht aus einem Mantelraum und einem Rohrraum. Den Mantelraum durchströmt das Heizmedium. Bei Verdampfern üblicherweise Heizdampf, der an der Rohraußenseite im Mantelraum kondensiert. Den Rohrraum, der aus vielen Rohren besteht, durchströmt die zu

35 verdampfende Flüssigkeit. Die Rohrinneisen sind hier die produktberührten Teile des Verdampfers.

Der Rohrbündelwärmetauscher kann als interner oder externer Verdampfer betrieben werden. Ein interner Verdampfer befindet sich direkt unterhalb der trennwirksamen Einbauten in der Rektifikationskolonne. Ein externer Verdampfer befindet sich neben der Rektifikationskolonne und ist mit dem unteren Bereich der Rektifikationskolonne verbunden. Der Umlauf durch einen externen Verdampfer kann durch eine Pumpe verstärkt werden (Zwangsumlaufverdampfer). In den Rücklauf eines Zwangsumlaufverdampfers kann ein Druckhalteventil eingebaut werden. Dadurch wird ein Sieden im Rohrbündelwärmetauscher vermieden und erst beim Entspannen in den unteren Bereich der Rektifikationskolonne verdampft (Zwangsumlaufentspannungsverdampfer). Letzteres ist besonders schonend.

10

Der Kondensator ist ebenfalls von an sich bekannter Bauart. Der Kondensator kann als interner oder externer Kondensator betrieben werden. Ein externer Kondensator befindet sich neben der Rektifikationskolonne und ist mit dem oberen Bereich der Rektifikationskolonne verbunden. Geeignete Kondensatoren sind beispielsweise Rohrbündelwärmetauscher. Ein Rohrbündelwärmetauscher besteht aus einem Mantelraum und einem Rohrraum. Den Mantelraum durchströmt das Kühlmedium. Den Rohrraum, der aus vielen Rohren besteht, durchströmt das zu kondensierende Gas. Ein Teil des kondensierten Gases wird als Rücklauf in die Rektifikationskolonne zurückgeführt.

20 Die produktberührten Teile des Verdampfers sind aus nichtrostendem Stahl. Nichtrostende Stähle im Sinne dieser Erfindung sind Stähle mit Eisen als Hauptbestandteil und mindestens 10,5 Gew.-% Chrom.

Die bevorzugten nichtrostenden Stähle enthalten vorzugsweise 10,5 bis 30,0 Gew.-%, bevorzugt 16,0 bis 26 Gew.-%, besonders bevorzugt 17,0 bis 20,5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 18,0 bis 20,0 Gew.-%, Chrom und besonders bevorzugt zusätzlich vorzugsweise 2,0 bis 35,0 Gew.-%, bevorzugt 8,0 bis 26,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 10,0 bis 25,0 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 12,0 bis 24,0 Gew.-%, Nickel und/oder zusätzlich vorzugsweise 0,1 bis 8,0 Gew.-%, bevorzugt 2,0 bis 5,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 2,5 bis 4,5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 3,0 bis 4,0 Gew.-%, Molybdän.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, dass durch Verwendung von nichtrostenden Stählen die Entstehung von Feststoffbelägen deutlich vermindert werden kann.

35 Bei der Herstellung von Acrylaten anfallende Stoffströme mit einem hohen Gehalt an Acrylat sind nicht korrosiv. Bei der Reindestillation von Acrylaten werden daher Rektifikationskolonnen und Verdampfer aus nichtlegiertem Stahl verwendet. Ein nennenswerter Abtrag durch Korrosion

ist nicht zu erwarten. Möglicherweise werden trotzdem sehr geringe Spuren von Eisen gelöst, die dann die Entstehung von Feststoffbelägen begünstigen.

Im Folgenden wird die Herstellung der Acrylate beschrieben:

5

Die Herstellung von Acrylaten erfolgt vielfältig auf an sich bekannte Weise durch Veresterung von Acrylsäure mit einem Alkohol, z.B. einem Alkanol. Acrylate werden in der Regel über eine homogen oder heterogen katalysierte Veresterung erhalten, wie beispielsweise in Kirk Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Ed., 1994, Seiten 301-302 und Ullmann's Encyclo-

10

In der Literatur finden sich zahlreiche Verfahren zur Herstellung von Acrylaten durch Veresterung von Acrylsäure mit einem Alkohol, beispielsweise in DE 196 04 252 A1 und DE 196 04 253 A1. Ein Verfahren zur Herstellung von n-Butylacrylat durch säurekatalysierte Veresterung von

15

Acrylsäure mit n-Butanol wird z.B. in WO 98/52904 offenbart. Als Beispiel für eine diskontinuierliche säurekatalysierte Veresterung sei EP 0 890 568 A1 genannt.

Als Alkohol wird üblicherweise jeder 1 bis 12 Kohlenstoffatome enthaltende Alkohol eingesetzt, beispielsweise ein- oder mehrwertige Alkohole, bevorzugt ein- bis vierwertige, besonders bevorzugt ein- bis dreiwertige, ganz besonders bevorzugt ein- oder zweiwertige und insbesondere einwertige.

20

Beispiele sind Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sek.-Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Diethylenglykol, 1,3-Propandiolmonomethylether, 1,2-Propandiol, Ethylenglykol, 2,2-Dimethyl-1,2-ethandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,4-Butandiol, Dimethylaminoethanol, n-Hexanol, n-Heptanol, n-Octanol, n-Decanol, n-Dodecanol, 2-Ethylhexanol, 3-Methylpentan-1,5-diol, 2-Ethylhexan-1,3-diol, 2,4-Diethyloctan-1,3-diol, 1,6-Hexandiol, Cyclopentanol, Cyclohexanol, Cyclooctanol, Cyclododecanol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Pentaethylenglykol, n-Pentanol, Stearylalko-

25

30

35

hol, Cetylalkohol, Laurylalkohol, Trimethylolbutan, Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Neopentylglykol sowie deren ethoxylierte und propoxylierte Folgeprodukte, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester, Pentaerythrit, 2-Ethyl-1,3-propandiol, 2-Methyl-1,3-propandiol, 2-Ethyl-1,3-hexandiol, Glycerin, Ditrimethylolpropan, Dipentaerythrit, Hydrochinon, Bisphenol A, Bisphenol F, Bisphenol B, Bisphenol S, 5-Methyl-5-hydroxymethyl-1,3-dioxan, 2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan, 1,1-, 1,2-, 1,3- und 1,4-Cyclohexandimethanol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol.

Bevorzugte Alkohole sind Methanol, Ethanol, n-Butanol, Isobutanol, sek.-Butanol, 2-Ethylhexylalkohol, n-Oktanol und Dimethylaminoethanol. Besonders bevorzugte Alkohole sind Methanol, Ethanol, n-Butanol, 2-Ethylhexylalkohol und Dimethylaminoalkohol.

- 5 Ganz besonders bevorzugte Alkohole sind Methanol, Ethanol, n-Butanol, und 2-Ethylhexylalkohol.

- Die verwendbaren sauren Katalysatoren sind bevorzugt Schwefelsäure, p-Toluolsulfonsäure, Benzolsulfonsäure, Dodecylbenzolsulfonsäure, Methansulfonsäure oder Gemische davon,
10 denkbar sind auch saure Ionenaustauscher oder Zeolithe.

Besonders bevorzugt werden Schwefelsäure, p-Toluolsulfonsäure und Methansulfonsäure verwendet, ganz besonders bevorzugt sind Schwefelsäure und p-Toluolsulfonsäure.

- 15 Die Katalysatorkonzentration bezogen auf das Reaktionsgemisch beträgt beispielsweise 1 bis 20, bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%.

- Die Herstellung von Acrylaten durch Umesterung in Gegenwart von sauren oder basischen Katalysatoren ist allgemein bekannt (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage,
20 Band A1, Seite 171).

- In der Literatur finden sich zahlreiche Beispiele für Umesterungen zur Herstellung von Acrylaten aus Acrylaten mit Alkoholen, wie beispielsweise die Herstellung von Dimethylaminoethylacrylat durch Umesterung von Methylacrylat mit Dimethylaminoethanol in EP 0 906 902 A2. Eine diskontinuierliche Umesterung ist z.B. in EP 1 078 913 A2 beschrieben.
25

- Als Katalysatoren werden vor allem Titanalkoholate vorgeschlagen, deren Alkylgruppen C₁-C₄-Alkylreste darstellen, z.B. Tetramethyl-, Tetraethyl-, Tetraisopropyl-, Tetrapropyl-, Tetraisobutyl- und Tetrabutyltitanat (siehe EP 1 298 867 B1, EP 0 960 877 A2). Weitere Titanverbindungen
30 werden auch in DE 101 27 939 A1 beschrieben. Weiterhin werden als Katalysatoren u. a. Titanphenolate (DE 200 86 18 A1), Dibutylzinnoxid (EP 0 906 902 A2), Metallchelateverbindungen von z. B. Hafnium, Titan, Zirkon oder Calcium, Alkali- und Magnesiumalkoholate, organische Zinnverbindungen oder Calcium- und Lithiumverbindungen, beispielsweise Oxide, Hydroxide, Carbonate oder Halogenide vorgeschlagen.

35

Geeignete Polymerisationsinhibitoren können beispielsweise N-Oxide (Nitroxyl- oder N-Oxyl-Radikale, also Verbindungen, die wenigstens eine >N-O-Gruppe aufweisen), wie z.B.

4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-N-oxyl oder 4-Oxo-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-N-oxyl, Phenole und Naphthole, wie p-Aminophenol, p-Nitrosophenol, 2-tert.-Butylphenol, 4-tert.-Butylphenol, 2,4-Di-tert.-butylphenol, 2-Methyl-4-tert.-butylphenol, 2,6-tert.-Butyl-4-methylphenol oder 4-tert.-Butyl-2,6-dimethylphenol, Chinone, wie z.B. Hydrochinon oder Hydrochinonmonomethylether, aromatische Amine, wie z.B. N,N-Diphenylamin, Phenylendiamine, wie z.B. N,N'-Dialkyl-p-phenylendiamin, wobei die Alkylreste gleich oder verschieden sein können und jeweils unabhängig voneinander aus 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bestehen und geradkettig oder verzweigt sein können, wie z.B. N,N'-Dimethyl-p-phenylendiamin oder N,N'-Diethyl-p-phenylendiamin, Hydroxylamine, wie z.B. N,N-Diethylhydroxylamin, Imine, wie z.B. Methylethylimin oder Methylenviolett, Sulfonamide, wie z.B. N-Methyl-4-toluolsulfonamid oder N-tert.-Butyl-4-toluolsulfonamid, Oxime, wie Aldoxime, Ketoxime oder Amidoxime, wie z.B. Diethylketoxim, Methylethylketoxim oder Salicyladoxim, phosphorhaltige Verbindungen, wie z.B. Triphenylphosphin, Triphenylphosphit oder Triethylphosphit, schwefelhaltige Verbindungen wie z.B. Diphenylsulfid oder Phenothiazin, Metallsalze, wie z. B. Cer(III)acetat oder Cer(III)ethylhexanoat, oder Gemische davon sein.

Bevorzugt erfolgt die Polymerisationsinhibierung mit Phenothiazin, Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether, 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-N-oxyl, 4-Oxo-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-N-oxyl, 2,6-tert.-Butyl-4-methylphenol oder Gemischen davon.

Ganz besonders bevorzugt wird Phenothiazin als Polymerisationsinhibitor verwendet.

Beispiele

Beispiel 1

Ethylacrylat (99,88 Gew.-% Ethylacrylat, 0,05 Gew.-% Isobutylacrylat, 0,03 Gew.-% N,N'-Di-
sek.-butyl-para-phenylendiamin, 0,01 Gew.-% 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperinidyoxy) wurde kontinuierlich unterhalb des ersten Bodens einer Rektifikationskolonne (1.000 mm Durchmesser, 15 Dual-Flow-Böden) mit Rohrbündelwärmetauscher (62 m²) im Sumpfbereich und außenliegendem Kühler im Kopfbereich dosiert. Die Rektifikationskolonne wurde bei einem Druck von 400 mbar betrieben. Das Rücklaufverhältnis betrug 0,2. Der Rücklauf wurde mit 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperinidyoxy stabilisiert. Der Zulauf zur Rektifikationskolonne betrug 6.094 kg/h. Am Kopf der Rektifikationskolonne wurde 7.386 kg/h Destillat abgenommen.

Die produktberührten Teile des Verdampfers waren aus nichtrostendem Stahl (Werkstoff 1.4571 gemäß DIN EN 10088: 16,5 bis 18,5 Gew.-% Chrom, 10,5 bis 13,5 Gew.-% Nickel, 2,0 bis 2,5 Gew.-% Molybdän, bis 0,7 Gew.-% Titan). Die Korrosionsrate betrug weniger als 0,01 mm/a.

- 5 Im Verdampfer waren nach 100 Tagen keine Polymerbeläge erkennbar.

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

- 10 Ethylacrylat (99,88 Gew.-% Ethylacrylat, 0,05 Gew.-% Isobutylacrylat, 0,03 Gew.-% N,N'-Di-
sek.-butyl-para-phenylendiamin, 0,01 Gew.-% 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperinidoxyl)
wurde kontinuierlich auf den 39sten Boden einer Rektifikationskolonne (1.100 mm Durchmes-
ser, 52 Dual-Flow-Böden) mit Rohrbündelwärmetauscher (51 m²) im Sumpfbereich und außen-
liegendem Kühler im Kopfbereich dosiert. Die Rektifikationskolonne wurde bei einem Druck von
1.000 mbar betrieben. Das Rücklaufverhältnis betrug 0,93. Der Rücklauf wurde mit 4-Hydroxy-
15 2,2,6,6-tetramethyl-piperinidoxyl stabilisiert. Der Zulauf zur Rektifikationskolonne betrug 6.399
kg/h. Aus dem Sumpf der Rektifikationskolonne wurde 6.094 kg/h Produkt ausgeschleust.

- Die produktberührten Teile des Verdampfers waren aus nichtlegiertem Stahl (Werkstoff 1.0425:
bis 0,3 Gew.-% Chrom, bis 0,3 Gew.-% Nickel, bis 0,08 Gew.-% Molybdän, bis 0,03 Gew.-% Ti-
20 tan). Die Korrosionsrate betrug weniger als 0,01 mm/a.

Im Verdampfer waren nach 100 Tagen deutliche Polymerbeläge erkennbar.

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Destillation von Acrylaten mittels einer Rektifikationskolonne, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Acrylat im Zulauf der Rektifikationskolonne mindestens 80 Gew.-% beträgt, die Flüssigkeit im Sumpfbereich der Rektifikationskolonne mittels eines Verdampfers erwärmt wird und die produktberührten Teile des Verdampfers aus nichtrostendem Stahl sind.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat als Acrylat eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Acrylat im Zulauf der Rektifikationskolonne mindestens 85 Gew.-% beträgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Acrylat im Zulauf der Rektifikationskolonne mindestens 90 Gew.-% beträgt.
5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Acrylat im Zulauf der Rektifikationskolonne mindestens 95 Gew.-% beträgt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Verdampfer ein Rohrbündelwärmetauscher ist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die produktberührten Teile des Verdampfers aus nichtrostendem Stahl mit 10,5 bis 30,0 Gew.-% Chrom sind.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die produktberührten Teile der Kondensationskolonne aus nichtrostendem Stahl mit zusätzlich 2,0 bis 35,0 Gew.-% Nickel sind.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass die produktberührten Teile der Kondensationskolonne aus nichtrostendem Stahl mit zusätzlich 0,1 bis 8,0 Gew.-% Molybdän sind.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Zulauf der Rektifikationskolonne eine Säurezahl von weniger als 100 mg Kaliumhydroxid pro g Zulauf aufweist.
- 5 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Zulauf der Rektifikationskolonne eine Säurezahl von weniger als 10 mg Kaliumhydroxid pro g Zulauf aufweist.
- 10 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Zulauf der Rektifikationskolonne eine Säurezahl von weniger als 1 mg Kaliumhydroxid pro g Zulauf aufweist.