

2

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

56592

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 08. VIII. 1966 (P 115 999)

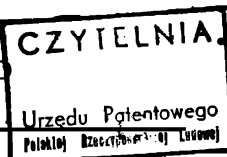
Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 20. II. 1969

Kl. 12 o, 21

MKP C 07 c 69/54

UKD



Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Mieczysław Malinowski, dr inż. Jerzy
Jaworski, dr inż. Edward Grzywa

Właściciel patentu: Zakłady Chemiczne „Oświęcim”, Oświęcim (Polska)

Sposób wytwarzania estrów kwasu akrylowego lub metakrylowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób ciągły wytwarzania estrów kwasu akrylowego i metakrylowego przez estryfikację w obecności katalizatora i w obecności gazu inertejnego.

Estry kwasu akrylowego i metakrylowego otrzymuje się w znany sposób głównie z cyjanhydryny etylenowej lub acetonowej, którą po przerobieniu na amid estryfikuje się odpowiednim alkoholem. Estry wyższych alkoholi otrzymuje się przez przeestryfikowywanie akrylanu lub metakrylanu metylu.

Estry akrylowe i metakrylowe otrzymuje się również przez estryfikację kwasu akrylowego lub metakrylowego odpowiednim alkoholem w obecności katalizatora.

Jako katalizator stosuje się stężony kwas siarkowy, chlorowodor lub pięciotlenek fosforu. Mimo dosyć wysokich wydajności, metody te są periodyczne, produkt reakcji wymaga dodatkowego oczyszczania od katalizatora, przez co powstaje dużo produktów odpadowych i kwaśnych wód ściekowych.

Znane są także ciągłe metody estryfikacji stosujące jako katalizator żel krzemionkowy, na który naniesiono kwas p-tolueno-sulfonowy. Jednak najwyższe przereagowanie kwasu metakrylowego nie przekracza 84,6% i pozostaje do regeneracji ponad 15% kwasu metakrylowego. Operacja ta wymaga stosowania kombinowanych metod ekstrakcji i destylacji, co przy skłonnościach kwasu metakry-

2

lowego do polimeryzacji jest pracochłonne i nie-
ekonomiczne.

Wszystkie wyżej wymienione sposoby nie dają pełnego przereagowania kwasu i wymagają skomplikowanych metod oddzielania utworzonych estrów od nieprzereagowanego kwasu. Stosowanie różnych cieczy ekstrakcyjnych powoduje tworzenie się trudnych do rozdzielania azeotropów.

Znane są również metody estryfikacji, w których jako katalizatory stosuje się żywice jonowymienne. Metody te dają wysokie wydajności estru w przypadku prowadzenia reakcji w sposób periodyczny, natomiast gorsze wyniki osiąga się w sposobie ciągłym. Stosując kationity unika się całkowicie zanieczyszczania produktu reakcji katalizatorem, co jest szczególnie korzystne w przypadku estrów ulegających łatwo polimeryzacji, jak akrylowe i metakrylowe.

Niemiecki opis patentowy nr 12693 omawia estryfikację kwasów nienasyconych na kationicie Wofatyt F prowadzoną w sposób periodyczny. Uzyskuje się wydajności estru od 70 do 85%, co stwarza konieczność regeneracji nieprzereagowanego kwasu.

Wyżej wymienione trudności eliminuje sposób według wynalazku, polegający na estryfikacji kwasu akrylowego i metakrylowego na katalizatorze typu sulfonowanego kopolimeru styrenu z dwuwinylobenzenem w obecności gazu inertejnego, zwłaszcza azotu. Reakcję prowadzi się w reaktorze typu rurowego, ogrzewanego przepływem glicery-

na w temperaturze 100—135°C i w obecności azotu. Obecność azotu podnosi konwersję kwasu oraz zapobiega hydrolizie utworzonego estru. Do estryfikacji wystarczy stosować niewielki nadmiar alkoholu w ilości 0,2—1,0 mola na mol kwasu. Jako stabilizator polimeryzacji stosuje się hydrochinon w ilości do 0,1%.

Sposób według wynalazku nie wymaga skomplikowanego urządzenia, nie ma też problemów związanych z korozją, gdyż nie stosuje się żadnych mocnych kwasów. Konwersja kwasów akrylowego i metakrylowego przy estryfikacji alkoholami od C₁ do C₈ jest tak wysoka (97,3%—99,1%), że nie wymaga to regeneracji nieprzereagowanych kwasów. Tak wysoką konwersję kwasów udało się osiągnąć przez zastosowanie gazu inertnego podawanego współprądowo. Również selektywność reakcji prowadzonej sposobem według wynalazku jest wysoka i całkowita wydajność otrzymanych estrów przekracza 95%. Metoda ta nie wymaga również stosowania dużego nadmiaru alkoholu, a używany katalizator jest bardzo żywotny i nie zanieczyszcza produktu reakcji. Sposób według wynalazku pozwala na tej samej instalacji otrzymywać estry niskich alkoholi jak metylowego lub etylowego, a także wyższych jak 2-etyloheksylowego.

Przykład I. Do syntezy stosuje się jako katalizator sulfonowany kopolimer styrenu z dwuwinylobenzenem, którego produkt handlowy występuje w formie sodowej „SD—SO₃ Na”. W celu uzdatnienia go do procesu estryfikacji przeprowadza się zobojętnianie 10% kwasem siarkowym lub solnym i dokładnie odmywa od jonów SO₄— lub Cl—. Następnie przeprowadza się tak zwane spęcznie kationitu. W tym celu ogrzewa się go przez 2 godziny z roztworem stosowanym do syntezy w kolbie okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło i chłodnicę zwrotną. Tak przygotowany kationit załaduje się w ilości 10 ml do szklanego reaktora rurowego o średnicy wewnętrznej 20 mm. Reaktor ten zaopatrzony jest w płaszcz

grzejny, do którego doprowadza się glicerynę z ultratermostatu. Mieszaninę stosowaną do syntezy można doprowadzać zarówno od góry jak i od dołu reaktora, jednak zawsze współprądowo do dodawanego azotu. Reakcję prowadzi się w temperaturze 105°C. Do reaktora wprowadza się mieszaninę kwasu metakrylowego, metanolu azotu w stosunku molowym 1:2,0:0,48. Stosując obciążenie katalizatora 2510 g/l/h otrzymano konwersję kwasu metakrylowego wynoszącą 99,1%, a selektywność 95,4%.

Przykład II. Do reaktora załadowanego katalizatorem przygotowanym w sposób opisany w przykładzie I wprowadzono w temperaturze 125°C mieszaninę kwasu metakrylowego, alkoholu 2-etyloheksylowego i azotu w stosunku molowym 1:2,0:0,33. Stosując obciążenie 3200 g/l/h otrzymano konwersję kwasu metakrylowego wynoszącą 95,7%, selektywność 97,7%, i wydajność metakrylanu 2-etyloheksylowego 1832 g/l/h.

Przykład III. Do reaktora załadowanego katalizatorem przygotowanym w sposób opisany w przykładzie I wprowadzono w temperaturze 110°C mieszaninę kwasu akrylowego, metanolu i azotu w stosunku molowym 1:2,0:0,45. Stosując obciążenie 850 g/l/h otrzymano konwersję kwasu akrylowego wynoszącą 98,9%, selektywność 98,2% i wydajność akrylanu metylu 565 g/l/h.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania estrów kwasu akrylowego lub metakrylowego przez estryfikację nadmiarem alkoholu w obecności katalizatora typu sulfonowanego kopolimeru styrenu z dwuwinylobenzenem w podwyższonej temperaturze, **znamienny tym**, że estryfikację prowadzi się metodą ciągłą nadmiarem alkoholu, wynoszącym 0,2—1,0 mola na 1 mol kwasu, w obecności gazu inertnego zwłaszcza azotu stosowanego w ilości do 0,5 mola na 1 mol kwasu i wprowadzanego współprądowo do mieszaniny kwasu i alkoholu, w temperaturze 100—135°C.