

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

86752

Patent dodatkowy
do patentu _____

MKP C07c 69/54

Zgłoszono: 17.01.74 (P. 168 175)

Pierwszeństwo: _____

Int. Cl.² C07C 69/54

Zgłoszenie ogłoszono: 10.04.75

Opis patentowy opublikowano: **01.09.1977**

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Jerzy Wasilewski, Włodzimierz Montewski, Edward Grzywa,
Lidia Burczyk, Grażyna Kęsicka, Helena Smolik, Andrzej Brzezicki,
Józef Gołdynia, Gustaw Rodzinka, Kazimierz Miłoś

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej
„Blachownia”, Kędzierzyn (Polska)

Sposób wytwarzania metakrylanu metylu

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania metakrylanu metylu przez estryfikację siarczanu amidu kwasu metakrylowego.

Według dotychczas znanych sposobów metakrylan metylu na bazie cyjanohydryny acetonowej wytwarzany jest poprzez stadium amidu kwasu metakrylowego w różnych układach aparaturowych. Proces estryfikacji siarczanu amidu prowadzi się w reaktorach kolumnowych, a także w reaktorach zbiornikowych przepływowych pracujących w 3 lub 4-stopniowej kaskadzie.

Niezależnie od rozwiązania aparaturowego otrzymuje się zawsze produkty, które w dalszych operacjach poddawane są ekstrakcji, a następnie rektyfikacji. W wyniku tych operacji otrzymuje się produkt o czystości umożliwiającej jego polimeryzację oraz mieszaninę produktów odpadowych stanowiącą tak zwaną pozostałość po rektyfikacji. W pozostałości po rektyfikacji zawarte są inhibitory polimeryzacji, metakrylanu metylu oraz produkty uboczne powstające w procesie estryfikacji. Ilość produktów odpadowych waha się w granicach od 40–90 kg/t metakrylanu metylu.

Dotychczasowe rozwiązania przewidywały niszczenie tych stosunkowo dużych ilości odpadów przez spalanie bądź też kierowanie ich do ścieków. Rozwiązania takie stwarzały duże trudności techniczne i powodowały straty surowca wpływające na wzrost wskaźnika zużycia acetocyjanohydryny o ok. 40–60 kg/t. metakrylanu metylu.

W wyniku przeprowadzonych badań nad węzłem estryfikacji stwierdzono, że straty te mogą ulec znacznemu zmniejszeniu, jeżeli pozostałość po rektyfikacji zawróci się do procesu estryfikacji. W skład pozostałości porektyfikacyjnej wchodzi poniższe związki w podanych udziałach procentowych: 46,5% wagowych α -hydroksyizomaślanu metylu, 11,0 wagowych kwasu izomaślowego, 2,9% wagowych metakrylanu metylu, 1,5% wagowych składników niezidentyfikowanych, 1,2% wody, 36,9% smół i polimerów. Stosowano również surowiec tego samego pochodzenia ale wstępnie rozdzielony na drodze destylacji odpadowej. Stwierdzono, że z pozostałości po rektyfikacji można wydestylować około 55–65% jej ilości o następującym składzie: 73,5% wagowych α -hydroksyizomaślanu metylu, 17,5% wagowych kwasu izomaślowego, 4,6% metakrylanu metylu, 2,4% wagowych składników niezidentyfikowanych, 2,0% wagowych wody. Zawrócenie takiego destylatu lub

surowej frakcji odpadowej zapewnia obniżenie wskaźnika zużycia cyjanohydryny acetonowej o około 20–30 kg/t metakrylanu metylu. Pozostałość po rektyfikacji może być zawrócona do estryfikatora I, II lub III.

W wyniku zawrócenia frakcji o wyżej wymienionym składzie do procesu estryfikacji uzyskuje się w wyniku przesunięcia równowagi zahamowanie procesu tworzenia się α -hydroksyzomaślanu metylu oraz odwodnienie zawartego w niej α -hydroksyzomaślanu metylu. Stwierdzono, że w przypadku wprowadzenia tych frakcji do reaktora 1 stopnia kaskady nie następuje oddestylowanie jego zawartości, co wpływa na przedłużenie czasu reakcji a równocześnie powoduje zahamowanie tworzenia się α -hydroksyzomaślanu metylu, z surowców wprowadzonych do reaktora I, co z kolei zapewnia wzrost wydajności metakrylanu metylu i jest niezwykle ważne dla chemizmu procesu. Z II reaktora odprowadza się 16% oparów o składzie w procentach wagowych: 63,6% wagowych metakrylanu metylu, 17,3% wagowych metanolu, 1,0% wagowych acetonu, 14,5% wagowych wody, 2,8% wagowych α -hydroksyzomaślanu metylu, 0,6% wagowych kwasu izomaśłowego, 0,2% wagowych składników niezidentyfikowanych.

Frakcja odpadowa wprowadzana do III reaktora oddestylowuje w istniejących tam warunkach całkowicie dając destylat o następującym składzie: 33,0% wagowych metakrylanu metylu, 5,0% wagowych metanolu, 20,0% wagowych acetonu, 24,8% wagowych wody, 15,0% wagowych α -hydroksyzomaślanu metylu, 2,0% wagowych kwasu izomaśłowego, 0,2% wagowe składniki niezidentyfikowane.

Prowadzenie procesu sposobem według wynalazku wpływa na około 2-krotne zmniejszenie ilości odpadów i pozwala na znaczne obniżenie wskaźnika zużycia surowca. Natomiast pozaekonomiczne efekty wynikające ze zmniejszenia się ilości kierowanych do ścieków lub spalania są niewymierne.

Przykład I. Do 156 g mieszaniny, znajdującej się w I reaktorze 3-stopniowej kaskady, zawierającej 3,67% amidu kwasu metakrylowego, 9,667% metanolu, 0,7% α -hydroksyzomaślanu metylu, 15,7% wody wprowadzono 220 g produktu wydzielonego z pozostałości rektyfikacyjnej metakrylanu metylu i zawierającej 73,5% α -hydroksyzomaślanu metylu. Po upływie 1,7 godzin czasu reakcji w temperaturze 95–105°C nie otrzymano destylatu. Stopień przereagowania α -hydroksyzomaślanu metylu wynosił w tych warunkach 51,5% wagowych.

Przykład II. Do 204 g mieszaniny znajdującej się w II reaktorze 3-stopniowej kaskady wprowadzono 182 g α -hydroksyzomaślanu metylu. Po upływie 2,5 godziny czasu reakcji w temperaturze 110–120°C uzyskano 29,2 g destylatu o składzie 63,6% wagowych metakrylanu metylu, 17,3% wagowych metanolu, 1,0% wagowych acetonu, 14,5% wagowych wody, 2,8% wagowych α -hydroksyzomaślanu metylu, 0,6% wagowych kwasu izomaśłowego i 0,2% wagowych składników niezidentyfikowanych.

Przykład III. Do 228 g mieszaniny znajdującej się w III lub IV reaktorze 3 lub 4-stopniowej kaskady wprowadzono 182 g α -hydroksyzomaślanu metylu. Po upływie 1,0 godziny czasu reakcji w temperaturze 130–135°C uzyskano destylat w ilości 414 g o składzie: 33% wagowych metakrylanu metylu, 5,0% wagowych metanolu, 20,0% wagowych acetonu, 24,8% wagowych wody, 15,0% wagowych α -hydroksyzomaślanu metylu, 2,0% wagowych kwasu izomaśłowego i 0,2% wagowych składników niezidentyfikowanych. Ogólna konwersja α -hydroksyzomaślanu metylu wynosiła w tych warunkach 80%.

Przykład IV. Do 228 g mieszaniny znajdującej się w III lub IV reaktorze 3 lub 4 stopniowej kaskady wprowadza się 285 g pozostałości po rektyfikacji o składzie: 46,5% wagowych α -hydroksyzomaślanu metylu, 11,0% wagowych kwasu izomaśłowego, 2,9% wagowych metakrylanu metylu, 1,2% wagowych wody, 36,9% wagowych smół i polimerów, 1,2% wagowych składników niezidentyfikowanych. Po upływie 1,7 godziny reakcji w temperaturze 130–135°C otrzymano destylat zawierający 44% metakrylanu metylu i 12,5% α -hydroksyzomaślanu metylu. Wydajność uzyskanego metakrylanu metylu liczona na wprowadzony α -hydroksyzomaślan wynosi 34,2%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania metakrylanu metylu z siarczanu amidu kwasu metakrylowego na drodze jego estryfikacji metanolem w obecności inhibitorów polimeryzacji w układzie kaskadowym reaktorów zbiornikowych, z n a m i e n n y t y m, że do reaktorów I, II lub III 3-stopniowej kaskady lub też do reaktora I, II, III lub IV 4-stopniowej kaskady pracujących odpowiednio w temperaturach od 90–135°C kieruje się produkt wydzielony z pozostałości po rektyfikacji metakrylanu metylu zawierający jako główny składnik α -hydroksyzomaślan metylu lub też pozostałość rektyfikacyjną w stanie surowym zawierającą głównie α -hydroksyzomaślan metylu.