

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

262252

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 67/02;

C 07 C 67/00;

C 07 C 67/03

(22) Přihlášeno 07 08 86

(21) PV 5897-86.W

(40) Zveřejněno 16 08 88

(45) Vydáno 15 06 89

(75)

Autor vynálezu

BERÁNEK JAN ing. CSc., MACHOVÁ MARTA ing. CSc., HAVEL MIROSLAV ing.,
SEIFERT JAN ing., PARDUBICE

(54) Způsob přípravy esterů kyseliny akrylové nebo metakrylové

Způsob přípravy esterů kyseliny akrylové a metakrylové reesterifikací metyl- nebo etylesterů těchto kyselin za přítomnosti alkoholátu hořečnatého jako katalyzátoru s následující separací složek reakční směsi po rozkladu katalyzátoru. Na reakční směs po reesterifikaci se působí kyselinou sírovou nebo fosforečnou, rozklad se podpoří zředěním vodou, vodná vrstva se přímo v reakční směsi nebo po oddělení zneutralizuje uhličitanem nebo/a hydroxidem či oxidem vápenatým a sraženina se oddělí. Získaná vodná fáze se použije k ředění kyselého roztoku při odstraňování katalyzátoru v další operaci.

Vynález se týká způsobu přípravy esterů kyseliny akrylové nebo metakrylové reesterifikací metyl- nebo ethylesterů těchto kyselin jedno- nebo vícesytnými alifatickými, cykloalifatickými nebo aromatickými alkoholy s nejméně 2 uhlíkovými atomy za přítomnosti alkoholátu hořečnatého jako katalyzátoru s následující separací složek reakční směsi po rozkladu katalyzátoru.

Příprava esterů kyseliny akrylové a metakrylové reesterifikací metyl- nebo ethylesterů těchto kyselin je známa a v literatuře poměrně důkladně popsána. Až dosud však byla věnována poměrně malá pozornost zpracování reakční směsi po vlastní reesterifikaci. Omezeně rozpustný alkoholát hořečnatý se doporučuje většinou oddělit filtrací, případně po hydrolýze na hydroxid hořečnatý. Pro usnadnění filtrace se reakční směs ředí např. petroléterem. Katalyzátor lze také oddělit od reakční směsi destilací. Jen okrajově je v některých pramenech uváděna možnost odstranění katalyzátoru promytím zředěnými kyselinami a převedením na rozpustnou sůl nebo použití kyselých iontoměničů. Jinak se katalyzátor odstraňuje také promytím alkalickými roztoky nebo průchodem přes vrstvu adsorbentu.

Experimentálně bylo zjištěno, že alkoholáty hořčíku vytváří v reakční směsi velice jemnou až koloidní disperzi, která brání filtraci směsi a zvyšuje její viskozitu. Při filtraci i za pomoci filtračních přísad dochází jednak k průniku této disperze do filtrátu a jednak k ucpávání filtrační přepážky. To vyžaduje časté čištění nebo výměnu přepážky. Přitom dochází ke ztrátám reakční směsi a zhoršení celkových výtěžků separace produktu o 10 až 30 %. Získaný filtrát obsahující zbylý jemně dispergovaný alkoholát hořčíku tvoří při následujícím zpracování reakční směsi rektifikací nebo stripováním pěny a emulze, které snižují účinnost a výkonnost zařízení a dále zhoršují výtěžky nejméně o 10 %. Provede-li se předem hydrolýza alkoholátu na hydroxid hořečnatý, dojde k podstatnému zhoršení podmínek separace. Hydroxid hořečnatý tvoří s přebytečnou vodou a reakční směsí objemné stabilní emulze gelového charakteru, které nelze rozdělit běžnými průmyslovými metodami. Při následové rektifikaci reakční směsi obsahující alkoholáty hořčíku se zvyšuje množství destilačních zbytků a zhoršují se výtěžky produktu o 5 až 15 %, nehledě ke zvýšeným investičním i provozním nákladům spojeným s destilací reakční směsi za nízkého tlaku. Na vnitřních plochách zařízení se kromě toho tvoří těžko odstranitelné nálepy. Při přípravě nenasycených esterů se při destilaci za zvýšené teploty a přítomnosti alkoholátu hořčíku snadno tvoří polymery, které popsané potíže dále zvětšují. Při odstranění katalyzátoru promytím zředěnými kyselinami by při průmyslové výrobě esterů vznikalo velké množství nesnadno likvidovatelných odpadních vod obsahujících kromě rozpustných solí přebytek minerální kyseliny, rozpuštěné estery a další složky reakční směsi. Rovněž použití iontoměničů není průmyslově přijatelným řešením způsobu separace katalyzátoru z reakční směsi. Jejich regenerace zejména vysušování by byl obtížný proces spojený s další ztrátou surovin a rozpouštědel a přitom by bylo opět produkováno velké množství odpadních vod znečištěných kromě solí organickými příměsemi. Řešením není ani promývání alkalickými roztoky, v nichž sloučeniny hořčíku nejsou rozpustné. Použití adsorbentů je pro průmyslovou výrobu esterů příliš nákladné.

Uvedené nevýhody dosud známých postupů přípravy esterů kyseliny akrylové nebo metakrylové reesterifikací metyl- nebo ethylesterů těchto kyselin za katalýzy alkoholáty hořčíku odstraňuje způsob přípravy podle tohoto vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že na reakční směs po ukončení reesterifikace se působí minerální kyselinou jako je kyselina sírová nebo fosforečná, která se přidá v množství 1,1 až 2 gramekvivalenty kyseliny na 1 gramekvivalent hořčíku, roztok se udržuje při 18 až 35 °C po dobu 5 až 60 minut, rozklad katalyzátoru se podpoří zředěním reakčního roztoku vodou v hmotnostním poměru ke kyselině 20 až 500:1, zahřeje se na 35 až 80 °C, vodná vrstva obsahující produkty rozkladu katalyzátoru a přebytečnou kyselinu se oddělí, zneutralizuje působením uhličitanu a/nebo hydroxidu či oxidu vápenatého a po oddělení vysrážených solí se použije ke zředění kyselého roztoku při odstraňování katalyzátoru v další operaci.

Pokud se rozklad katalyzátoru provádí za použití koncentrované minerální kyseliny obsahující 1 až 35 % hmot. vody, volí se doba působení co nejkratší, obvykle postačí 15 minut,

a teplota co nejnižší, obvykle do 25 °C. Vyšší teplota, delší reakční doba a větší přebytek kyseliny mohou vést k vedlejším reakcím s estery přítomnými v reakční směsi jako k acidolýze nebo k esterifikaci nezreagovaného alkoholu. Po skončení rozkladu se k reakční směsi přidává regenerovaná vodná fáze, která může obsahovat až několik procent rozpuštěné hořečnaté soli. Směs se potom za míchání vyhřeje na 35 až 65 °C a nechá rozsadit na vodnou a organickou vrstvu. Zvýšená teplota podstatně urychluje rozsazování obou vrstev.

Rozklad katalyzátoru lze provést také tak, že se minerální kyselina uvede ve styk s reakční směsí současně s recyklovanou vodnou fází. Kyselina se může např. předem rozpustit v regenerované vodě z předchozí operace. Pracuje se za zvýšené teploty 35 až 65 °C. Recyklovaná vodná fáze může obsahovat až několik procent rozpuštěné hořečnaté soli a množství vodné fáze se volí tak, aby v přepočtu na výchozí kyselinu vznikl roztok o koncentraci 0,2 až 5 % hmot. Množství minerální kyseliny se volí takové, aby poměr gramekvivalentů kyseliny a hořčíku ve směsi činil 1,1 až 1,5, nejvýše 2,0:1. Směs se za míchání udržuje na zvýšené teplotě po dobu 5 až 60 minut, většinou 15 až 45 minut.

Při rozkladu katalyzátoru minerálními kyselinami se využívá skutečnosti, že nejen soli, ale i minerální kyseliny jako kyselina sírová a fosforečná jsou v reakčních směsích tvořených především esterem a nepolárním rozpouštědlem rozpustné jen zanedbatelnou měrou a snadno se extrahující do recyklované vodné fáze. Po oddělení vodné fáze zůstává zbytkový obsah minerálních kyselin v reakční směsi obvykle nižší než 0,1 % hmot. Pro lepší odstranění zbytků kyselin je možné reakční směs extrahovat nebo promývat neutrální nebo slabě alkalickou recyklovanou vodnou fází. Odsazená čirá nebo mírně zakalená reakční směs se dále zpracovává stripováním vodní parou, destilací nebo rektifikací. Zvláště výhodný je postup stripování vodní parou, jímž se z reakční směsi dále vymyjí stržené, emulgované zbytky minerálních kyselin a solí.

Pro regeneraci vodných roztoků solí a kyselin odpařujících při rozkladu katalyzátoru se používá sloučenin zejména kovů alkalických zemin, které sráží anionty kyselin a hořečnaté ionty jako nerozpustné soli. Pro neutralizaci přebytku minerálních kyselin, např. kyseliny sírové a fosforečné, se používá pevný uhličitán vápenatý, obvykle v molárním poměru 0,15 až 1,5 vztaženo na množství kyseliny použité pro rozklad katalyzátoru. Přebytek uhličitánu příznivě působí na filtrovatelnost suspenze. Rozpustný síran hořečnatý se uhličitánem vápenatým nesráží. Proto je vhodné přidávat po neutralizaci do odpadních vod hydroxid nebo oxid vápenatý v množství 0,5 až 5 mol na mol hořčíku v reakční směsi, tak aby došlo v převážné míře k rozložení této soli na síran vápenatý a hydroxid hořečnatý, které se odfiltrují spolu s přebytkem hydroxidu nebo oxidu vápenatého. Použití většího přebytku hydroxidu nebo oxidu vápenatého pro rozklad síranu hořečnatého je méně vhodné, protože rozpuštěný hydroxid vápenatý v regenerovaných vodách může vyvolávat při následující extrakci srážení síranu vápenatého, který by znečišťoval reakční směs a zařízení, zatímco přítomnost malého množství nevy-sráženého síranu hořečnatého není při extrakci reakční směsi na závadu.

Neutralizaci i rozložení síranu hořečnatého lze provádět i samotným hydroxidem nebo oxidem vápenatým. Získá se však obtížně filtrovatelná suspenze nebo je třeba k suspenzi předat pomocnou filtrační hmotu. Pro snazší manipulaci a zabránění rozprachu je také možné připravit a manipulovat se suspenzí či pastou uhličitánu vápenatého a hydroxidu vápenatého ve vodě.

Neutralizace přebytečné kyseliny a rozložení síranu hořečnatého se obvykle provádí za zvýšené teploty a za míchání postupným dávkováním sloučenin kovů alkalických zemin za současného měření pH. pH suspenze po neutralizaci musí být vždy vyšší než 7. Následně se oddělí pevné složky suspenze od vodné fáze nejlépe filtrací nebo odstředěním. Filtrační koláč se může promývat čistou vodou, již se doplňují ztráty vodné fáze v procesu. Získaná vodná fáze se recykluje do procesu.

Neutralizaci přebytečné kyseliny a rozložení síranu hořečnatého ve vodné fázi lze provést stejným způsobem i za přítomnosti reakční směsi bezprostředně po provedeném rozkladu

katalyzátoru bez oddělování vodné a organické fáze. Filtraci se potom podrobí obě fáze. K nevýhodám tohoto postupu patří filtrovatelnost suspenze. Výhodou je získání čiré reakční směsi prosté zbytků kyselin, solí a jiných pevných nečistot. Postup je použitelný i tehdy, obsahuje-li reakční směs menší množství polymerů, které při extrakci vodou a zejména za přítomnosti jemné suspenze solí vytváří na rozhraní fází houževnaté emulze. Neutralizace přímo v reakční směsi je zvláště výhodná při použití kyseliny fosforečné pro rozklad katalyzátoru. Vzniklý fosforečnan vápenatý je nerozpustný ve vodě a pro neutralizaci směsi a regeneraci vodné fáze proto postačí uhličitán vápenatý.

Hlavní účinek vynálezu spočívá v tom, že rozkladem katalyzátoru na bázi hořečnatých alkoholátů, jejich převedením na sírany a fosforečnany a odstraněním těchto solí a přebytkových kyselin z reakční směsi působením recyklované vodné fáze se získá dále již snadno zpracovatelná směs, z níž lze izolovat vyšší ester karbonové kyseliny ve vysokém výtěžku. Další účinky vynálezu spočívají v uzavřeném recyklu vodné fáze, takže v procesu nejsou produkovány vodné odpady. Získané pevné odpady jsou na rozdíl od přímé filtrace hořečnatých alkoholátů prosté organických příměsí a lze je např. zpracovat při výrobě průmyslových hnojiv.

Při přípravě vysokovroucích tepelně nestabilních esterů, které v provozním měřítku nelze izolovat a čistit destilací, se po rozkladu a odstranění katalyzátoru postupem podle tohoto vynálezu výtěžky při izolaci mohou zvýšit až o 50 % hmot. a zároveň se značně zjednoduší a usnadní postup izolace.

Vynález je dále objasněn na příkladech provedení, jimiž ovšem jeho rozsah není omezen, ani vyčerpán.

P ř í k l a d 1

Do 1,5litrové skleněné sulfonační baňky opatřené míchadlem a vyhřívané olejovou lázní bylo předloženo 412 g alfolu 1618 (Obchodní označení průmyslové směsi cetyl- a stearylalkoholu vyráběné firmou Condea, Hamburg), 206 g metylmetakrylátu, 333 g cyklohexanu a 1 g di-terc.-oktyl-difenylaminu (obchodní název Permanax firmy Vulnax), který je používán jako inhibitor polymerace. Součástí reakčního zařízení byla rektifikační kolona o průměru 4 cm a výšky 45 cm naplněná Berlůvými sedly velikosti 4 mm a chráněná temperovaným pláštěm. Kolona byla propojena s reakční baňkou a na její horní část byl nasazen kondenzátor se zařízením pro regulaci zpětného toku, chladič a předlohy pro jímání destilátu. Do reakční baňky byl po dobu reesterifikace uváděn vzduch rychlostí 1 litr/h.

Obsah reakční baňky byl uveden k varu a po dobu 20 minut byl azeotropicky sušen. Po ochlazení na teplotu 70 °C byla ke směsi přidána suspenze metylátu hořečnatého v metanolu připravená rozpuštěním 0,7 g kovového hořčíku ve 14 g bezvodého metanolu. Reakční směs byla znovu uvedena k varu a přes rektifikační kolonu byl oddestilováván reesterifikací se uvolňující metanol. Po 2 h bylo oddestilováno více než 90 % stechiometrického množství metanolu a po 4 h byla reesterifikace ukončena a reakční směs byla ochlazená na laboratorní teplotu.

K reakční směsi o teplotě 25 °C bylo přidáno 2,3 ml 96% kyseliny sírové a mícháno po dobu 17 minut. Potom bylo přidáno 278 ml destilované vody, za míchání během 10 minut byla směs vyhřátá na 60 °C a přelita do děličky. Rozsazení fází proběhlo během 5 minut a po odpuštění spodní vodné fáze byla získána mírně zakalená esterová fáze, která podle spektrální analýzy obsahovala méně než 0,001 % Mg a dále méně než 0,1 % hmot. kyseliny sírové, 0,2 % hmot. metylmetakrylátu a 0,01 % hmot. cyklohexanu.

Po vystřipování rozpouštědla a metylmetakrylátu z organické fáze vodní parou a po následujícím sušení byl získán cetostearylmetakrylát obsahující méně než 2 % hm. volných alkoholů a méně než 0,5 % hmot. metylmetakrylátu. Výtěžek cetostearylmetakrylátu vztaženo na výchozí alkoholy činil 98 %. Takto připravený ester byl vhodný pro zpracování na polymerní aditivy do mazacích motorových olejů.

K vodné fázi oddělené po extrakci a obsahující 1,2 % hmot. síranu hořečnatého a 0,5 % hmot. volné kyseliny sírové bylo přidáno za míchání a za laboratorní teploty 2,2 g uhličitanu vápenatého. Po 15 minutách, kdy bylo pH vodné suspenze téměř neutrální 6,5 až 6,9, byla směs vyhřátá na 50 °C a přidáno 2,1 g práškového kysličníku vápenatého. Po 20 minutách míchání byla suspenze zfiltrována.

Filtrát byl bez potíží použit pro extrakci kyseliny sírové a síranu hořečnatého z reakční směsi místo destilované vody při opakované přípravě esteru. Filtrační koláč byl prakticky prostý organických příměsí.

P ř í k l a d 2

K reakční směsi podle příkladu 1 vychlazené na teplotu 55 °C bylo přilito 281 ml roztoku 1,5 % hm. kyseliny sírové předeštěného na stejnou teplotu. Směs byla 30 minut udržována za míchání na této teplotě a potom přelita do děličky. Po odsazení byla vodná fáze regenerována stejným postupem jako v příkladu 1. Výtěžek cetostearylmetakrylátu po vystripování rozpouštědla a metylmetakrylátu a následujícím sušením činil 98,5 %.

P ř í k l a d 3

K reakční směsi podle příkladu 1 vychlazené na teplotu 55 °C bylo přilito 318 ml 1,5 % hm. roztoku kyseliny fosforečné. Směs byla 30 minut udržována za míchání na teplotě a potom k ní bylo přisypáno 5 g uhličitanu vápenatého. Po 30 minutách míchání byla suspenze zfiltrována. Od filtrátu byla v děličce oddělena vodná fáze, která obsahovala méně než 0,1 % hmot. rozpuštěných solí. Výtěžek cetostearylmetakrylátu po vystripování rozpouštědla a metylmetakrylátu z organické fáze a po následujícím sušením činil 98,7 % hmot. Filtrační koláč po promytí recyklovaným rozpouštědlem a profoukání vzduchem byl prakticky prostý organických příměsí.

P ř í k l a d 4 (Srovnávací příklad)

900 g reakční směsi obsahující cetostearylmetakrylát podle příkladu 1 bylo předeštěno na 60 °C a filtrováno na tlakové nuči o povrchu 0,01 m² o objemu 1 l. Během 15 minut bylo získáno 55 ml filtrátu a během následujících 30 minut již jen 23 ml filtrátu přes postupně se zvyšující tlak 0,1 až 0,4 MPa. Filtrace byla přerušena, zbytek reakční směsi byl z nuče odsát, nuč byla propláchnuta čistým rozpouštědlem, rozebrána a filtrační koláč odstraněn. Po opětovném sestavení bylo ke 150 g reakční směsi přidáno 1,5 g pomocné filtrační hmoty Hyflo-Supercel, rozmícháno a znovu filtrováno. Během 15 minut bylo získáno 96 ml filtrátu a během následujících 30 minut při postupně se zvyšujícím tlaku na 0,4 MPa jen 35 l filtrátu. Filtraci bylo nutné přerušit a celý postup opakovat. Během 15 h tak bylo postupně zfiltrováno celé původní množství reakční směsi. Bylo získáno jen 720 g filtrátu. Většina ztrát připadla na vrub opakované manipulaci s filtrem a jeho čištění. Viskozita filtrátu byla dvojnásobně vyšší 5,4.10⁻⁶ m²s⁻¹ ve srovnání s viskozitou filtrátu podle příkladu 1. Stripování rozpouštědla a metylmetakrylátu z organické fáze muselo být prováděno podstatně, přibližně třikrát pomaleji, protože docházelo k ucpávání stripovací kolony viskozni emulgující směsí. Po vysušení byl získán produkt, o vysoké viskozitě 20.10⁻⁶ m²s⁻¹, který neopovídal požadavkům kladeným na jeho další použití. Obsahoval 0,3 H₂O, až 0,5 % hmot. polymerů, které vznikly ve směsi při dlouhodobé tepelné expozici při opakované filtraci a zbytkové množství 0,02 % hmot. hořčíku.

P ř í k l a d 5

V zařízení popsaném v příkladu 1 bylo reesterifikováno 245 g butanolu, 430 g etylakrylátu za přítomnosti 278 g cyklohexanu a 0,9 g metyléteru hydrochinonu po přidání 4,3 g metylátu hořečnatého ve 25 g metanolu. Reesterifikace byla ukončena za 4 h a 20 minut. Reakční směs byla ochlazená na teplotu 50 °C a byla smíchána se 57 ml 1 % hmot. roztoku kyseliny sírové.

Po 30 minutách míchání byla vodná fáze oddělena v děliči a organická fáze byla podrobena rektifikaci na reakční koloně za sníženého tlaku. Výtěžek butylakrylátu činil 98 % hmot.

P ř í k l a d 6

V zařízení popsaném v příkladu 1 bylo reesterifikováno 164 g dietylglykolu 460 g metylmetakrylátu za přítomnosti 333 g cyklohexanu a 2,1 g metyléteru hydrochinonu po přidání 4,3 g metylátu hořečnatého ve 25 g metanolu. Reesterifikace byla ukončena za 5 h 30 minut. Reakční směs byla ochlazená na teplotu 45 °C a byla smíchána se 335 ml 1,7 % hmot. kyseliny sírové. Po 30 minutách míchání byla vodná fáze oddělena v děliči a z organické fáze byl odpařen na vakuovém odpařováku za sníženého tlaku cyklohexan a metylmetakrylát. Výtěžek dietylglykoldimethylakrylátu činil 96 %.

P ř í k l a d 7

V zařízení popsaném v příkladu 1 bylo reesterifikováno 283 g benzylalkoholu 334 g methylmetakrylátu za přítomnosti 339 g cyklohexanu a 1,03 g Permaxu OD po přidání 4,3 g metylátu hořečnatého ve 25 g metanolu. Reesterifikace byla ukončena po 3 h 30 minutách. Reakční směs byla ochlazená na 50 °C a byla smíchána se 380 ml 1,5 % hmot. kyseliny sírové. Po 30 minutách míchání byla vodná fáze oddělena v děliči a z organické fáze bylo odpařeno rozpouštědlo a metylmetakrylát. Výtěžek benzylmetakrylátu byl 97 %.

P ř í k l a d 8

K reakční směsi podle příkladu 1, upravené na teplotu 55 °C bylo přilito 1 400 ml 0,3 % hmot. roztoku kyseliny sírové. Směs byla 30 minut udržována za míchání na dané teplotě. Po odsazení v děliči byla vodná fáze neutralizována 2,3 g uhličitanu vápenatého. Síran hořečnatý byl rozložen přidávkou 5 g práškového kysličníku vápenatého. Po 60 minutách byla suspenze zfiltrována a filtrát byl využit při opakované přípravě esterů. Výtěžek cetostearylmetakrylátu izolovaného z organické fáze byl 98,2 %.

P R E D M Ě T V Y N Ā L E Z U

1. Způsob přípravy esterů kyseliny akrylové nebo metakrylové reesterifikací methyl- nebo etylesterů těchto kyselin alifatickými, cykloalifatickými nebo aromatickými jedno- nebo vícesytnými alkoholy s nejméně dvěma uhlíkovými atomy za přítomnosti alkoholátu hořečnatého jako katalyzátoru, vyznačený tím, že se na reakční směs po ukončené reesterifikaci působí kyselinou sírovou nebo fosforečnou, která se přidá v množství 1,1 až 2 gramekvivalenty na 1 gramekvivalent hořčíku, roztok se zdržuje při 18 až 35 °C po dobu 5 až 60 minut, reakční roztok se zředí vodou na hmotnostní poměr vody ke kyselině 20 až 500:1, zahřeje se na 35 až 80 °C, vodná vrstva se přímo v reakční směsi nebo odděleně zneutralizuje působením uhličitanu nebo/a hydroxidu či oxidu vápenatého a po oddělení vysrážených solí se použije k ředění kyselého roztoku při odstraňování katalyzátoru v další operaci.
2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že se regenerovaná vodná fáze přidává k okyselenému reakčnímu roztoku po 5 až 60 minutách působení minerální kyseliny při 18 až 35 °C.
3. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že se regenerovaná vodná fáze převádí k reakční směsi po reesterifikaci současně s minerální kyselinou.