



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

229529
(11) (B1)

(22) Prihlásené 10 09 82
(21) [PV 6548-82]

(40) Zverejnené 15 09 83

(45) Vydané 15 08 86

(51) Int. Cl.³
C 07 C 69/653
(C 07 C 69/653,
67/48)

(75)
Autor vynálezu

POLIEVKA MILAN ing. CSc., BALÁK JIŘÍ ing. CSc., PRIEVIDZA,
GREČNÁR MILAN ing., ŽILINA

(54) Spôsob obmedzenia polymerizácie pri výrobe C₁ až C₄ esterov kyseliny akrylovej a metakrylovej

1

Vynález rieši spôsob obmedzenia polymerizácie pri výrobe esteru kyseliny akrylovej a metakrylovej.

Je známo viacero inhibítorov polymerizácie kyseliny metakrylovej a jej esteru pri jej výrobe a izolácii (napr. anorganický inhibítor podľa čs. pat. č. 157 530). Používajú sa hlavne inhibítory, ktoré sú organické látky (NSR pat. č. 2 238 296, č. 1 668 423, USA pat. č. 3 696 050). Polymerizáciu možno obmedziť aj kombináciou regulácie pH za prítomnosti organických inhibítorov a pri vypieraní kyseliny metakrylovej alkalickými roztokmi (čs. pat. č. 176 915, MLR pat. č. 151 541).

Stabilizácie reakčných systémov obsahujúcich kyselinu metakrylovú v surovom reakčnom produkte esterifikácie pri jeho spracovaní azeotropickou destiláciou sa rieši tiež pomocou organických inhibítorov (NSR pat. č. 2 832 202). Spôsob obmedzenia polymerizácie reguláciou pH nie je za prítomnosti organických inhibítorov dostatočne účinný. Monoméry náchylné pre polymerizáciu (kyselina metakrylová a jej estery) polymerizujú a kopolymerizujú na oligoméry, ktoré sú čiastočne rozpustné vo vode a niekedy dávajú stále emulzie v organickej aj vodnej vrstve. Tým sa sťažuje separácia a spracovanie fáz. Pri extrakčno-destilačnom

2

spracovaní takých zmesí sa zvyšuje nebezpečenie zapolymerizovania zariadenia.

Uvedené nevýhody odstraňuje spôsob obmedzenia polymerizácie pri výrobe C₁ až C₄ esterov kyseliny akrylovej a metakrylovej s použitím anorganického inhibítora polymerizácie tak, že do alkalických neutralizačných roztokov a extrakčných vôd sa pridáva 0,02 až 0,5 % hmot. solí, pridávaných jednotlivo alebo v zmesi, obsahujúcich dusitanový a jodidový anión s možnosťou recyklovania takto inhibovaných vôd do esterifikácie.

Stabilizácia izolačného procesu metylmetakrylátu a/alebo vyšších alkylesterov kyseliny metakrylovej podľa tohto vynálezu spočíva v inhibovaní pomocou anorganických solí obsahujúcich anión NO₂⁽⁻⁾, I⁽⁻⁾ a v oblasti pH 4 až 8, s výhodou 7 až 7,5. Anorganický inhibítor sa pridáva do alkalických roztokov neutralizácie surového esteru, ako i do extrakčnej vody, ktorú sa vypiera z neutralizovaného esteru metanol, v množstve 0,02 až 0,5 % hmot., s výhodou 0,1 až 0,3 % hmot. Pracie vody opúšťajúce izolačný proces sa vracajú do esterifikácie, kde tak tiež pôsobia ako účinný inhibítor polymerizácie. Takto inhibovaný izolačný proces je stabilnejší, čo sa prejaví výrazne počas odstávk zariadenia. Jeho aplikáciou dochádza

k rýchlejšej separácii fáz, nevznikajú medzivrstvy v deliacich aparátoch a obmedzí sa v nich vylučovanie polymérov, ktoré niekedy vznikajú pri neúčinnom inhibovaní.

Anorganický inhibítor sa taktiež pridáva do extrakčnej vody, ktorá sa dávkuje na hlavu kolóny pri extrakčnej azeotropickej destilácii alebo extrakcii. Účinkom inhibítora nedochádza k zanášaniu prepážok a náplne kolón.

Príklad 1

Do neutralizátora kontinuálnej izolácie metylmetakrylátu (neutralizátor, lúhový separátor, extraktor, vodný separátor) sa dávkuje 600 ml/hod. esterového medziproduktu („surový ester“) z esterifikačnej reakčnej časti. Surový ester obsahuje v priemere 69,5 % hmot. metylmetakrylátu, 14,0 % hmot. metanolu, 1,2 % hmot. kyseliny metakrylovej a 15 % vody. Do neutralizátora sa ďalej dávkuje 60 ml/hod. 15 % hmot. hydroxidu sodného s obsahom 0,2 % hmot. NaNO_2 s kontrolou a reguláciou pH v neutralizátore na 7,5 až 7,8. Po rozdelení fáz v lúhovom separátore sa vedie neutralizovaný ester do extraktora, kde sa dávkuje 300 ml/hod. vody s obsahom 0,2 % hmot. NaNO_2 . V deličke sa delia fázy bez problémov, bez vzniku medzivrstvy a vylučovania polymérov. Vrchná vrstva, extrahovaný ester (praný ester) obsahuje 93 % hmot. metylmetakrylátu, 0,5 % hmot. metanolu a vodu (ľahké a ťažké podiely). Spodná vrstva (extrakčné vody) sa mieša s neutralizačnými vodami a ako pracie vody (15 % hmot. metanol, 4,5 % hmot. metylmetakrylát, 79 % hmot. voda) sa recyklujú do esterifikácie. K tvorbe polymérov nedochádza ani po 20-násobnom prerušení syntézy a opätovnom nábehu.

Príklad 2

Do neutralizátora kontinuálnej aparatury izolačnej časti hydrolýzy metylmetakrylátu podobne ako v príklade 1 sa dávkuje 600 ml/hod. esterového medziproduktu (surový ester) o zložení ako je uvedené v príklade 1 a 60 ml 15 % NaOH s obsahom 0,2 % hmot. jodidu draselného, tak aby sa pH reakčnej zmesi pohybovalo okolo 7,4 až 7,8. Po rozdelení fáz v lúhovom separátore sa neutralizovaný ester dávkuje do extraktora spolu s 300 ml vody s obsahom 0,2 % hmot. jodidu draselného. Vo vodnom separátore dochádza k dobrému deleniu fáz a nedochádza k vylučovaniu polymérov a k tvorbe medzivrstiev.

Príklad 3

Inhibovanie sa uskutočňuje podľa postupu uvedeného v príklade 1 s tým, že ako inhibítor sa použije zmes NaNO_2 a KJ v hmotnostnom pomere 1 : 1 a množstve 0,2 %

hmot. v extrakčných vodách a neutralizačnom lúhu. Vo vodnom separátore nedochádza k problémom pri delení fáz, ktoré sú spôsobené polymerizáciou a kopolymerizáciou prítomných monomérov.

Príklad 4

Inhibovanie sa uskutočňuje podľa postupu uvedeného v príklade 1 s tým, že sa neutralizovaný roztok NaOH a extrakčné vody obsahujú 0,03 % hmot. NaNO_2 . Vo vodnom separátore sa delia fázy bez problémov (nevylučujú sa polyméry). Začiatok nežiadúcej polymerizácie sa objavil až po 9-násobnom prerušení syntézy a opätovnom nábehu.

Príklad 5

Do kontinuálnej kolóny (obohacovacia časť 30 teoret. prepážok; ochudobňovacia 8 teoret. prepážok) sa dávkuje 200 ml/hod. zmesi obsahujúcej (v % hmot.) 69,5 metylmetakrylátu, 14,0 metanolu, 1,2 kyseliny metakrylovej, 15 vody. Zmes je stabilizovaná 0,2 % hmot. hydrochinónu. Na hlavu kolóny sa dávkuje 400 ml extrakčnej vody o teplote 82 °C stabilizovanej 0,2 % hmot. dusitanu sodného. Na hlave kolóny sa odoberá extrahovaný (praný ester) ester o obsahu 90 až 92 % hmot. metylmetakrylátu, 1 až 2 % hmot. metanolu a 6 až 9 % hmot. vody. Na spodku kolóny vystupujú extrakčné vody, obsahujúce vyextrahovaný metanol a kyselinu metakrylovú. Pre overenie účinnosti inhibičného systému sa extrakčná kolóna po 10 hod. chodu odstaví a premyje 1000 ml chloroformu. Z chloroformu sa vyizoluje 2 g polymérnych látok.

Príklad 6

Postupuje sa podľa príkladu 5 tak, že sa pracuje s organickým inhibítorom, ale bez anorganického. Za zrovnateľných podmienok sa izoluje z chloroformu 11 g polymérov, ktoré zanášajú extrakčnú kolónu. Takto možno prevádzkovať pri inhibovaní syntézu podľa tohto vynálezu 5,5-násobne dlhšiu dobu.

Príklad 7

Do reakčnej zmesi pri syntéze n-butylakrylátu a po odstránení kyseliny sírovej, obsahujúcej okrem butylakrylátu 0,5 % hmot. kyseliny akrylovej, 4,4 % hmot. butanolu a malé množstvo polymérov sa pridá 115 g 15 % roztoku hydrogénuhličitanu sodného (NaHCO_3) s obsahom 0,2 % hmot. dusitanu. Intenzívne miešanie sa skončí po dosiahnutí pH 7,8. Veľmi dobrá separácia fáz sa dosahuje po 30 min. Neutralizovaný ester obsahuje menej ako 0,01 % hmot. kyseliny akrylovej.

Príklad 8

Do prvého člena trojčlennej esterifikačnej kaskády (objem každého člena $V = 2,5 \text{ m}^3$) sa dávkuje amidačná zmes (metakrylamid-sulfát v množstve $1268 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$), ochladená na 90°C , ďalej $301 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ metanolu a $540 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ pracích vôd, ktoré obsahujú 16 až 20 % hmot. metanolu okolo 80 % hmot. vody a 0,1 až 0,3 % hmot. NaNO_2 (ktorý sa

dávkoval do neutralizačného roztoku a extrakčných vôd izolačnej časti]. Z druhého a tretieho člena kaskády sa odvádzajú pary, ktoré po kondenzácii idú do izolačnej časti ako surový metylmetakrylát. Z tretieho kotla kaskády odchádzajú kyslé síranové lúhy, ktoré neobsahujú polymérne látky. Výťažok metylmetakrylátu sa pohybuje v rozmedzí 80 až 81,5 % hmot. na acetónkvanhydrín.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob obmedzenia polymerizácie pri výrobe C_1 až C_4 esterov kyseliny akrylovej a metakrylovej s použitím anorganického inhibítora polymerizácie, vyznačujúci sa tým, že do alkalických neutralizačných roztokov

a extrakčných vôd sa pridáva 0,02 až 0,5 % hmot. solí pridávaných jednotlivo alebo v zmesi, obsahujúcich dusitanový a jodidový anion, a prípadne sa recyklujú takto inhibované vody do esterifikácie.