

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

238426  
(11) (B1)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

(22) Prihlášené 24 09 83  
(21) (PV 6958-83)

(40) Zverejnené 14 03 85

(45) Vydané 15 05 87

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 07 C 69/653  
C 07 C 67/22

[75]

Autor vynálezu

POLIEVKA MILAN ing. CSc., BALÁK JIŘÍ ing. CSc., PRIEVIDZA,  
LETZ ŠTEFAN ing., ŽILINA, MACHO VENDELÍN prof. ing. DrSc.,  
NOVÁKY

[54] **Spôsob obmedzenia polymerizácie a rozkladu vstupných surovín a medziproduktov pri výrobe C<sub>1</sub> až C<sub>4</sub> esterov kyseliny metakrylovej**

1

2

Vynález rieši obmedzenie polymerizácie a rozkladu vstupných surovín a medziproduktov pri výrobe C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> esterov kyseliny metakrylovej z acetónkyanhydrínu zmesným anorganicke-organickým inhibičným systémom. Pri tomto spôsobe se v zmiešavacej fáze vstupných surovín pridáva síran mednatý a aspoň jedna látka zo skupiny pyrokatechín, hydrochinón, p-aminodifenylamín, difenylamín, pričom amínické inhibitory sa používajú buď v čistej forme, alebo ako vedľajšie produkty pri výrobe 4-aminodifenylamínu, benzotiazolyl-2-sulfenyl-N-morfolínamidu alebo benzotiazolyl-2-sulfenyl-N-cyklohexylamidu, v množstve 0,05 až 0,8 % hmct. na vstupujúci acetónkyanhydrín a s hmotnostným pomerom anorganickej zložky k organickej zložke v inhibičnom systéme 3 : 1 až 1 : 3.

Vynález sa týka spôsobu obmedzenia polymerizácie a rozkladu vstupných surovín a medziproduktov pri výrobe C<sub>1</sub> až C<sub>4</sub> esterov kyseliny metakrylovej z acetónkyanhydrínu zmesným anorganicko-organickým inhibítorom.

Pre inhibovanie polymerizácie pri výrobe metakrylátových esterov, ktorou sa znižuje výťažok finálneho produktu, sa popisuje celá rada inhibítorov. Hlavným dôvodom inhibovania v tomto procese je nielen zvýšenie celkového ekonomického efektu výroby, ale aj zlepšenie prevádzkyschopnosti hlavne kontinuálnej technológie výroby metylmetakrylátu. Pri neúčinnnej inhibícii dochádza k upchávaniu potrubí, k usadzovaniu polymérov na stenách a miešadlách v reakčných nádobách, v dôsledku čoho sú potrebné odstávky zariadenia a v konečnom dôsledku sa zníži celková kapacita výroby na príslušnom zariadení.

Tak pri výrobe kyseliny metakrylovej a akrylovej sa používajú dva druhy inhibítorov, ktoré možno rozdeliť na anorganické a organické. Organické inhibítory často používané sú napríklad hydrochinón, substituované fenoly, fenotiazín a jeho deriváty ako aj ďalšie typy, napríklad metylénová modrá.

Obecne možno inhibítor považovať za látku, ktorá môže viazať, blokovať radikál alebo komplex, ktorý môže potencionálne iniciovať vznik radikálu z molekuly nenasýtenej väzby a ďalej propagáciu a termináciu tvorí nežiadúci polymér.

Z inhibítorov anorganického typu sa popisujú dvojchromany, manganistan draselný, síran meďnatý, síran železnatý. Tieto inhibítory sa obyčajne rozpúšťajú vo východiskových surovinách pre syntézu. Tak napríklad pri syntéze metylmetakrylátu v prvej fáze reaguje acetónkyanhydrín s koncentrovanou kyselinou sírovou (98 až 100 % hmot.) v optimálnom molárnom pomere 1 : 1,5. Touto reakciou vzniká pri nižšej teplote (60 až 90 °C) najskôr síran amidu kyseliny 2-hydroxyzomaslovej a pri zvýšenej teplote (do 130 °C) vzniká metakrylamidsulfát.

Neinhibovaná prvá fáza môže rovnako viesť k stratám, napríklad rozkladom acetónkyanhydrínu. Rozpúšťanie niektorých solí v koncentrovanej kyseline sírovej za chladu je však problematické. Je potrebné zabezpečiť zvláštne nádoby opatrené miešadlami. V zimných mesiacoch za nízkych teplôt vplyvom zníženia rozpustnosti môžu vznikáť po užití tohto spôsobu aplikácie inhibítora značné problémy. Určité problémy s bezpečnosťou práce predstavuje aj predbežné rozpúšťanie inhibítorov v zásobníkoch obsahujúcich acetónkyanhydrín.

V ďalšej fáze procesu pri reakcii metakrylamidsulfátu s metanolom a vodou vzniká metylmetakrylát a pri izolácii sa pracuje s hydrofóbnou a hydrofilnou fázou. Tu je žiadúca tak inhibícia vodnej ako aj organickej fázy. Najčastejšie sa v praxi inhibuje or-

knická fáza inhibítorom, ktoré sú v nej rozpustné.

Okrem uvedených inhibítorov je známe aj použitie zmesného anorganicko-organického inhibičného systému CuSO<sub>4</sub> — fenotiazín.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob obmedzenia polymerizácie a rozkladu vstupných surovín a medziproduktov pri výrobe C<sub>1</sub> až C<sub>4</sub> esterov kyseliny metakrylovej z acetónkyanhydrínu zmesným anorganicko-organickým inhibičným systémom uskutočňuje tak, že v zmiešavacej fáze vstupných surovín sa k reakčnej sústave pridáva síran meďnatý a aspoň jedna látka zo skupiny pyrokatechín, hydrochinón, p-aminodifenylamín, difenylamín, pričom amínické inhibítory sa používajú buď v čistej forme, alebo ako vedľajšie produkty pri výrobe 4-aminodifenylamínu, benzotiazolyl-2-sulfenyl-N-morfolínamidu alebo benzotiazolyl-2-sulfenyl-N-cyklohexylamidu v množstve 0,05 až 0,8 % hmot., s výhodou 0,1 až 0,4 % hmot., na vstupujúci acetónkyanhydrín a s hmotnostným pomerom anorganickej zložky k organickej zložke v inhibičnom systéme 3 : 1 až 1 : 3.

Inhibičné účinky používaných zmesí anorganického inhibítora (CuSO<sub>4</sub>) a organického sa zakladajú na využití synergického efektu. Zvlášť výhodné je dávkovať zmes inhibítorov dávkovačom sypkých hmôt. Takto nie je nutné rozpúšťanie organických inhibítorov v metanole a ich dávkovanie do viacerých miest produkčnej linky. Účinok zmesi organických inhibítorov s CuSO<sub>4</sub> aplikovaných v zmysle tohto vynálezu možno vysvetliť aj vznikom komplexu medi, nakoľko je známa ich tvorba hlavne z amínov a fenolov.

Používané organické látky pre inhibíciu sú buď čisté látky, alebo zmesi, niekedy vedľajšie produkty výroby, čím dochádza ešte k zlepšeniu ekonomických parametrov procesu.

Tak zvyšky z výroby antioxidantu CD obsahujú p-aminodifenylamín (30 až 56 % hmot.), polymérne látky (66 až 40 % hmot.) a malé množstvo chloridu sodného (0,1 až 1 %). Zvyšky z výroby Sulfenaxu CB možno charakterizovať obsahom dusíka (9,2 percent hmot.), síry (23,7 % hmot.), sodíka (7,5 % hmot.), ide o produkty získané ako odpadné látky pri kondenzáciách merkaptobenzotiazolu s cyklohexylamínom a morfolínom. Nie je známe ich chemické zloženie. Ich viskozita pri 90 °C je 103 mPas a hustota pri 90 °C 1,23 gcm<sup>-3</sup>.

#### Pr í k l a d 1

Do miešacieho reaktora kontinuálnej linky pre výrobu metylmetakrylátu sa dávkuje 440 kg/h acetónkyanhydrínu a 828 kg/h 100%-nej H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Chladiacím okruhom cez chladiaci výmenník je teplota zmesi udržiavaná na 85 °C. Kontinuálnym dávkovačom sa do tohto chladiaceho okruhu zmiešavacieho

reaktora dávkuje 0,9 kg/h práškového zmesného inhibítora ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  a pyrokatechínu v hmotnostnom pomere 1:1). Reakčná zmes prechádza štyrmi výmenníkmi, kde sa jej teplota postupne zvyšuje na 130 °C počas 30 min. V ďalšom výmenníku sa ochladí na 90 °C a prechádza do trojčlennej esterifikačnej kaskády (každý člen má objem 2,5 metrov krychlových), kde do prvého člena sa dávkuje 301 kg/h metanolu a 540 kg/h pracích vôd, ktoré obsahujú 16 až 20 % hmot. metanolu a okolo 80 % vody. V metanolickej roztoku sa do esterifikácie dávkuje 0,6 kg/h pyrokatechínu. Z druhého a tretieho člena kaskády sa odvádzajú pary, ktoré sú po kondenzácii ako surový metylmetakrylát. Z tretieho kotla odchádzajú kyselé síranové lúhy, ktoré nie sú znečistené polymérnymi látkami. Rovnako nie sú problémy so zanášaním aparátov. Výťažok metylmetakrylátu sa pohybuje v rozmedzí 80 až 82 % hmot. na acetónkyanhydrín.

#### Príklad 2

Postupuje sa podľa príkladu 1, s tým rozdielom, že do zmiešavacieho reaktora sa dávkuje 2,0 kg zmesného práškového inhibítora, ktorý obsahuje 25 % hmot.  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  a zvyšok organickej zložky [hmotnostný pomer 1:1], destilačný zvyšok z výroby anti-oxidantu CD. Organickú zložku zmesného inhibítora nie je nutné dávkovať v roztoku metanolu do esterifikácie. Polyméry sa nevyskytujú ani v síranových lúhoch, ani nezanášajú esterifikačné reaktory.

#### Príklad 3

Postupuje sa podľa príkladu 1, s tým rozdielom, že do zmiešavacieho reaktora sa dávkuje 1,5 kg/h zmesného práškového inhibítora, ktorý obsahuje 30 % hmot.  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ako anorganické zložky a 70 % hmot. hydrochinonu ako organickej zložky (hmotnostný pomer 1:2). Organickú zložku nie je treba dávkovať do esterifikácie formou metanolickej roztoku. V odplynoch nie je zaistený kyslíčnik uhoľnatý (produkt rozpadu vstupných surovín) ani nežiadúce polyméry v odchádzajúcich kyslých síranových lúhoch.

#### Príklad 4

Postupuje sa podľa príkladu 1, s tým rozdielom, že do zmiešavacieho reaktora sa dávkuje 2,0 kg/h zmesného práškového inhibítora, ktorý obsahuje 25 % hmot.  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  a ako organickú zložku 75 % hmot. difenylamínu. Organickú zložku nie je treba dávkovať do esterifikácie. Aparatúra sa nezanáša polymérmi a odchádzajúce síranové lúhy nie sú znečistené polymérmi.

#### Príklad 5

Postupuje sa podľa príkladu 1, s tým rozdielom, že do zmiešavacieho reaktora sa dávkuje 2,0 kg/h zmesného práškového inhibítora, ktorý obsahuje 25 % hmot.  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  a ako organickú zložku 75 % hmot. 4-aminodifenylamínu. Organickú zložku nie je treba dávkovať do esterifikácie. Aparatúra sa nezanáša polymérmi a odchádzajúce síranové lúhy nie sú znečistené polymérmi.

#### Príklad 6

Do reakčnej nádoby o objeme 100 cm<sup>3</sup> sa nasadí 500 g 100 %-nej  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Ďalej sa pridá za stáleho miešania 255 g acetónkyanhydrínu tak, aby teplota nevystúpila na 85 °C. Nepridá sa žiaden inhibítor. Reakčná zmes sa zahrieva za miešania 30 min pri teplote 130 až 135 °C. Ďalej sa ochladí na 70 °C. Potom sa za súčasného oddestilovania produktu pridá 153,4 g metanolu a 216 g vody. Destilácia sa zastaví až po dosiahnutí 130 °C v reakčnej zmesi. Na miešadle v banke sa objaví nežiadúci polymér, v odplyne počas amidácie sa stanoví 0,5 až 1 % obj. kyslíčnika uhoľnatého.

#### Príklad 7

Postupuje sa podľa príkladu 6, s tým rozdielom, že sa pridá 0,5 g zmesného inhibítora, ktorý obsahuje 75 %  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  a ako organickú zložku obsahuje zvyšky z výroby Sulfenaxu CB. Po oddestilovaní surového esteru nie je pozorovaný na miešadle ani v banke žiaden polymér.

### PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob obmedzenia polymerizácie a rozkladu vstupných surovín a medziproduktov pri výrobe C<sub>1</sub> až C<sub>4</sub> esterov kyseliny metakrylovej z acetónkyanhydrínu zmesným anorganicko-organickým inhibičným systémom, vyznačujúci sa tým, že v zmiešavacej fáze vstupných surovín sa k reakčnej sústave pridáva síran meďnatý a aspoň jedna látka zo skupiny pyrokatechín, hydrochinón, p-aminodifenylamín, pričom amínické inhibítory

sa používajú buď v čistej forme, alebo ako vedľajšie produkty pri výrobe 4-aminodifenylamínu, benzotiazolyl-2-sulfenyl-N-morfolínamidu alebo benzotiazolyl-2-sulfenyl-N-cyklohexylamidu, v množstve 0,05 až 0,8 % hmot., s výhodou 0,1 až 0,4 % hmot., na vstupujúci acetónkyanhydrín a s hmotnostným pomerom anorganickej zložky k organickej zložke v inhibičnom systéme 3:1 až 1:3.