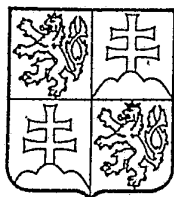


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

273 215

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
G 07 C 69/54

(21) PV 529-88.I

(22) Přihlášeno 28 01 88

(40) Zveřejněno 12 07 90

(45) Vydáno 20 01 92

(75) Autor vynálezu BERÁNEK JAN ing. CSc., PARDUBICE

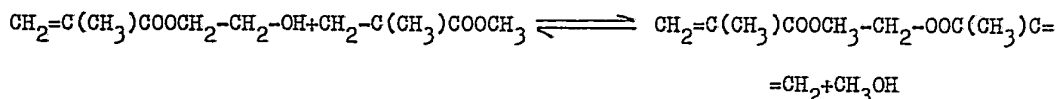
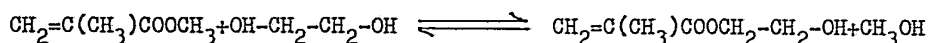
(54) Způsob současné přípravy hydroxyetyl-
metakrylátu a etylenglykoldimetakrylátu

(57) Způsob současné přípravy hydroxyetyl-
metakrylátu a etylenglykoldimetakrylátu
reesterifikací metylmetakrylátu etylengly-
kolem tak, že molární poměr výchozího me-
tylmetakrylátu a etylenglykolu je 1 : 2
až 2 : 1, směs se po reakci zředí vodou,
diester se izoluje extrakcí uhlovodíkovým
rozpouštědlem a odpařením rozpouštědla
a hydroxyester se izoluje extrakcí vodné-
ho rafinátu eterickým nebo chlorovaným
rozpouštědlem a odpařením rozpouštědla.

Vynález se týká současné přípravy hydroxyethylmetakrylátu a etylenglykoldimetakrylátu reesterifikací metylmetakrylátu etylenglykolem za přítomnosti báze katalyzátorů.

Hydroxyethylmetakrylát se většinou průmyslově připravuje reakcí kyseliny metakrylové s etylenoxidem za katalýzy kysličníky kovů. K nevýhodám jinak technicky dobře schůdného postupu patří relativně vysoká cena výchozí kyseliny metakrylové, která se dosud získává převážně hydrolýzou metylmetakrylátu nebo dehydratací a hydrolýzou acetonylanhydrinu, a obtížná manipulace s toxickým a výbušným etylenoxidem. Získaný produkt obsahuje také větší množství volné kyseliny metakrylové (až 3 % hmot. v komerčním zboží) a do 1 % hmot. etylenglykoldimetakrylátu a až 5 % hmot. vyšších esterů (di- a triethylenglykoldimetakrylátu). Tyto nečistoty brání použití polymerů na bázi hydroxyethylmetakrylátu, např. pro lékařské účely.

Alternativní způsob přípravy hydroxyethylmetakrylátu vychází z běžnějších surovin, metylmetakrylátu a etylenglykolu, zato jeho technická realizace je obtížnější. Reesterifikace metylmetakrylátu etylenglykolem probíhá jako následná vratná reakce:



Aby se omezil vznik etylenglykoldimetakrylátu, bylo navrženo uskutečnit tuto reakci s 60% přebytkem glykolu do rovnovážného stavu, aniž by byl, jak je jinak při přípravě esterů běžné, oddestilován nižší alkohol, metanol (viz čsl. autorské osvědčení č. 216 150). Výtěžky vztažené na metylmetakrylát jsou za těchto podmínek nižší než 50 % a na etylenglykol dokonce nižší než 17 %. Nověji podle autorského osvědčení č. 253 632 a 253 633 byl navržen postup reesterifikace za katalytického působení alkoholátů alkalických kovů, který využívá azotropického rozpouštědla pro průběžné oddestilování metanolu z reakční směsi. Tímto způsobem se dosahuje vyššího využití surovin, nicméně výtěžky hydroxyethylmetakrylátu jsou nadále natolik nízké (nejvýše 66 % na metylmetakrylát a 40 % na etylenglykol), že z ekonomických a ekologických důvodů nedovolují průmyslové využití tohoto procesu.

Etylenglykol odpadá jako 10 a 15 % hmot. vodný roztok s příměsí metakrylových sloučenin. Jeho regenerace odpařením vody je energeticky náročná, využití jako nemrznoucí kapaliny je problematické právě pro toxicitu a schopnost polymerace metakrylových nečistot. Kromě toho je třeba likvidovat relativně velký podíl organických nečistot s převažujícím obsahem etylenglykoldimetakrylátu, který dosahuje až 0,3 t/t produktu.

Nověji bylo navrženo podle čs. autorského osvědčení č. 262 589 recyklovat etylenglykol, extrahovaný z reakční směsi do uhlovodíkového rozpouštědla, do reakční směsi, čímž se potlačí při probíhajících vratných následných reesterifikačních reakcích vznik nového etylenglykoldimetakrylátu. Dosahuje se tak podstatně vyššího využití metylmetakrylátu a etylenglykolu. Nicméně recykl etylenglykoldimetakrylátu snižuje výkonnost reesterifikačního zařízení, zvyšuje spotřebu energií a riziko polymerace při reesterifikaci a celkově zvyšuje výrobní náklady na hydroxyethylmetakrylát.

Uvedené nevýhody dosud navržených způsobů přípravy hydroxylmetakrylátu odstraňuje způsob současné přípravy hydroxyethylmetakrylátu a etylenglykoldimetakrylátu reesterifikací metylmetakrylátu etylenglykolem, za přítomnosti báze katalyzátorů.

torů, inhibitoru polymerace a uhlovodíkového rozpouštědla pro azeotropické odstraňování uvolňujícího se metanolu podle tohoto vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že molární poměr výchozího metylmetakrylátu a etylenglykolu se volí v mezích 1 : 2 až 2 : 1, s výhodou 1 : 1 až 1,5 : 1, směs se po reakci zředí vodou v poměru 1 : 0,2 až 1 : 3, diester se izoluje extrakcí uhlovodíkovým rozpouštědlem na bázi n-, izo-alkánů nebo (alkyl)cykloalkánů s pěti až osmi atomy uhlíku v molekule a následujícím odpařením rozpouštědla a hydroxyester se izoluje extrakcí vodného rafinátu eterickým nebo chlorovaným rozpouštědlem a následujícím odpařením rozpouštědla, přičemž zbylý vodný rafinát se použije zcela nebo zčásti k ředění směsi v následující operaci.

Pro azeotropické odstraňování při reakci se uvolňujícího metanolu nebo etanolu a pro extrakci diesteru se s výhodou použije stejný typ uhlovodíkového rozpouštědla.

Uhlovodíková fáze, která se oddělí po zředění reakční směsi vodou, se podrobí extrakci spolu s vodnou fází nebo se oddělí a přidá k rozpouštědлу, které se použije pro extrakci.

Pro extrakci etylenglykoldimetakrylátu uhlovodíkovým rozpouštědlem a následně pro extrakci hydroxyethylmetakrylátu eterickým nebo chlorovaným rozpouštědlem se použije kontinuální protiproudý postup, s výhodou působením rotačního nebo vibračního pohybu za objemového poměru vodného roztoku a organického rozpouštědla 2 : 1 až 1 : 5.

Roztok etylenglykoldimetakrylátu v uhlovodíkovém rozpouštědle se ještě před odpařením rozpouštědla přečistí extrakcí vodou nebo vodným rafinátem po izolaci hydroxyesteru postupem kontinuální extrakce, s výhodou za působení rotačního nebo vibračního pohybu s-e v poměru objemových průtoků organické a vodné fáze 5 : 1 až 1 : 2.

Odpaření rozpouštědel z extraktů etylenglykoldimetakrylátu i hydroxyethylmetakrylátu se provádí s výhodou v zařízení pracujícím na principu filmové odparky.

Reesterifikaci je výhodné vést při bodu varu reakční směsi za současného oddestilování vznikajícího metanolu jako heteroazeotropu s uhlovodíkem. Pro izolaci metanolu ze systému je možné využít postup podle čs. autorského osvědčení č. 262 589, jehož podstata spočívá v kontaktu destilátu s vodou, která extrahuje metanol a uhlovodík prakticky prostý metanolu se vrací na hlavu rektifikační kolony reesterifikačního reaktoru jako zpětný tok. Z vodně metanolickeho roztoku lze regenerovat čistý metanol v několika rektifikačních stupních.

Reakce se katalyzuje známými bázičnými katalyzátory, organickými a anorganickými sloučeninami kovů I. až IV. skupiny periodické tabulky prvků, zejména alkoholáty alkalických kovů a kvarterními amoniiovými bázemi.

Jako uhlovodíkové rozpouštědlo může být použit např. cyklohexan, metylcyklohexan, n-hexan, n-heptan, izooktan, metylcyklopentan, 2,4-dimethylcyklopentan, ale i směsi uhlovodíků jako je petroleter apod.

Nejčastěji používanými inhibitory polymerace jsou jedno a vícemocné fenoly a jejich deriváty, jako je fenol, kresoly, ditercbutyl-p-metylfenol, hydrochinon, monometyléster hydrochinonu, pyrokatechin, terc-butylpyrokatechin, dále chinony, aminofenoly, aromatické aminy, jako je difenylamin, hydroxydifenylamin, fenylendiamin, dinaftylfenylendiamin, alfa-nitroso-betanaftylamin, fenyl-beta-naftylamin, benzidin nebo chinonová barviva, jako je metylenová modř, fenothiazin a jiné méně běžné látky.

Etylenglykoldimetakrylát vzniká při reesterifikaci následnou reakcí z hydroxyethylmetakrylátu. Poměr, v jakém vznikají oba produkty lze ovlivnit molárním poměrem výchozích surovin, metylmetakrylátu a etylenglykolu. Pokud je tento poměr vyšší než 2 : 1, vzniká převážně etylenglykoldimetakrylát a izolace malých množství hydroxyethylmetakrylátu by byla neekonomická. Při poměru nižším než 1 : 2 je tomu naopak.

Poměr, v jakém získáme oba produkty, lze také s ohledem na následný charakter reakcí řídit reakční dobou. Když se reesterifikace ve vhodném okamžiku přeruší, na příklad deaktivací katalyzátoru malým množstvím vody, můžeme získat více hydroxyetylmetakrylátu, než by odpovídalo výchozímu molárnímu poměru reakčních složek.

Zředěním reakční směsi vodou po skončení reesterifikace se sníží rozpustnost etylenglykoldimetakrylátu v takto vzniklé vodné fázi. Dojde jednak k jeho odmísení do uhlovodíkové fáze, jednak se zlepší podmínky pro následnou extrakci zbylého diesteru uhlovodíkovým rozpouštědlem. Odsazená uhlovodíková fáze obsahuje určitý podíl hydroxyetylmetakrylátu, a proto je výhodné ji spojit s uhlovodíkovým rozpouštědlem před extrakcí vodné fáze. Je tak možné dosáhnout snížení obsahu hydroxyetylmetakrylátu v extraktu diesteru. S výhodou lze také snížit rozpustnost hydroxyetylmetakrylátu v uhlovodíkovém rozpouštědle okyselením vodného roztoku minerální kyselinou, např. kyselinou sírovou nebo kyselými solemi, na pH 0,5 až 5,0. Pro extrakci etylenglykoldimetakrylátu se pro zjednodušení procesu používá stejné rozpouštědlo jako při reesterifikaci. Recyklování rozpouštědla potom nečiní žádné potíže.

Pro následnou extrakci hydroxyetylmetakrylátu se používají eterická nebo chlorovaná rozpouštědla na bázi alifatických uhlovodíků o bodu varu 30 až 100 °C, zejména dichlormetan a dietyleter, ale také chloroform, dichlorethan, dichlorethylen, trichlorethylen, chlorbutan, chlorpentan, dipropylester, etylpropylester apod. Volba rozpouštědla je mimo bod varu určena jeho dostupností, cenou, toxickými vlastnostmi a bezpečnostními hledisky. Z toho důvodu je na příklad dávána přednost dichlormetanu před dietyletem. Vhodnější je nižší bod varu rozpouštědla, který umožňuje pracovat za nižších teplot nebo nejsou kladeny tak vysoké požadavky na nízký tlak v zařízení. Vodný rafinát obsahující minimální množství hydroxyetylmetakrylátu lze výhodně použít pro opakovaný kontakt s uhlovodíkovým extraktem etylenglykoldimetakrylátu, jímž se dosáhne snížení obsahu hydroxyetylmetakrylátu v extraktu. Využití vodný rafinát obsahující zbytky hydrolyzovaného katalyzátoru, na příklad hydroxid sodný, případně sůl minerální kyseliny i volnou kyselinu a malá množství hydroxy- a diesteru je možné z větší, nebo menší části recyklovat do stupně ředění reakční směsi vodou v následující operaci a zbytek odstraňovat k likvidaci odpadů, na příklad biologickým čištěním. Podíl vracených vod lze podstatně zvýšit, jestliže se vodný rafinát před čištěním, na příklad na iontoměničích nebo destilací, zbaví nežádoucích nečistot.

Extrakt etylenglykoldimetakrylátu obsahuje prakticky veškeré uhlovodíkové rozpouštědlo použité pro reesterifikaci a extrakci a nezreagovaný metylmetakrylát. Vzhledem k tepelné nestabilitě diesteru se pro odpaření rozpouštědla použije s výhodou zařízení pracující na principu filmové odparky. Pokud se páry z odparky vedou do rektifikační kolony, může se odtahovat z hlavy kolony uhlovodík s minimálním množstvím metylmetakrylátu, použitelný pro extrakci a z boku kolony koncentrát metylmetakrylátu vhodný pro násadu do extrakce. Filmová odparka se také může použít jen pro oddestilování těkavých složek extraktu a frakční rektifikace rozpouštědla a metylmetakrylátu se provede na jiném vhodném kontinuálně nebo diskontinuálně pracujícím zařízení. Výhodně se oddělení uhlovodíku pro extrakci provede v rektifikačním zařízení, které pro tento účel může pracovat polokontinuálně a za použití refluxního děliče.

Popsaný způsob přípravy nevylučuje dodatečné čištění hydroxyetylmetakrylátu a etylenglykoldimetakrylátu na příklad působením aktivního uhlí či hliníku nebo rektifikací za sníženého tlaku za účelem snížení obsahu inhibitorů a jiných nečistot nebo zlepšení barevnosti produktů.

Hlavní účinek vynálezu spočívá v tom, že současnou přípravou etylenglykoldimetakrylátu se výrazně zlepšuje ekonomika přípravy hydroxyethylmetakrylátu. Ve srovnání s 66% využitím metylmetakrylátu a 40% využitím etylenglykolu se dosahuje až 95% využití těchto surovin. Tím se postup reesterifikuje metylmetakrylátu stává ekonomicky zajímavým pro průmyslovou výrobu hydroxyethylmetakrylátu. Kromě toho se odstraňují náklady spojené s likvidací velkého množství (až 0,3 t/t hydroxyethylmetakrylátu) původně nezužitkovatelných organických odpadů a dále vodných odpadů obsahujících nezreagovaný etylenglykol.

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

Příklad 1

Reesterifikační zařízení se skládalo z 5 litrové tříhrdlé sulfonační baňky. Obsah baňky byl míchán vrtulovým míchadlem. Vyhřívání bylo zajištěno olejovou lázní s vloženou odporovou spirálou. Baňka byla vlnovcovým teflonovým přestupníkem propojena se skleněnou rektifikační kolonou o vnitřním průměru 60 mm, naplněnou Berlovými sedly do výšky 800 mm. Adiabatická funkce kolony byla zajišťována vyhříváním skleněným pláštěm. Páry z hlavy kolony byly vedeny do vertikálního kondenzátu. Destilát stékal přes sifon do spodní části děličky zaplněné z 10 % objemu Berlovými sedly. Dělička byla v horní části propojena opět přes sifon s hlavou kolony.

Do baňky bylo nalito 1 833 g metylmetakrylátu, 757 g etylenglykolu, byl přidán inhibitor polymerace a doplnilo se na objem přibližně 3 500 ml recyklovaným cyklohexanem z předchozí operace. Do děličky bylo předloženo 308 g vody a doplnilo se až po přepad rovněž recyklovaným cyklohexanem. Obsah baňky byl uveden k varu za sníženého tlaku tak, aby teplota par na hlavě kolony byla $50 + 5$ °C. Reakční směs byla areotropicky sušena 30 minut. Var byl přerušen a do směsi byl přidán katalyzátor (roztok metylátu sodného). Po znovu uvedení k varu byl z reakční směsi během 90 minut oddestilován uvolňující se metanol. Konverze metylmetakrylátu a etylenglykolu byla vyšší než 95 %. Hmotnostní poměr diesteru a monoesteru v reakční směsi byl 1,3 : 1.

Reakční směs byla po ochlazení rozředěna 4 l destilované vody. Odsazená uhlovodíková fáze byla přidána ke 4,5 l regenerovaného cyklohexanu, určeného pro extrakci vodné fáze. Protiproudou extrakcí byl získán obsahující 20 % hmot. etylenglykoldimetakrylátu a vodný rafinát obsahující méně než 0,05 % hmot. etylenglykoldimetakrylátu a 17,5 % hmot. hydroxyethylmetakrylátu. Rafinát byl protiproudě extrahován dichlormetanem v objemových poměrech 1 : 1,5. Odpadní vodná fáze byla použita k opakované protiproudé extrakci cyklohexanového roztoku etylenglykoldimetakrylátu. Cyklohexanový extrakt byl zahuštěn na laboratorní kontinuální filmové odparce za sníženého tlaku. Získaný etylenglykoldimetakrylát obsahoval méně jak 1 % hmot. hydroxyethylmetakrylátu. Dichlormetanový extrakt poskytl po zahuštění na laboratorní kontinuální filmové odparce za sníženého tlaku hydroxyethylmetakrylát prakticky prostý etylenglykolu, s obsahem 0,25 % hmot. diesteru. Odpadní vody byly použity pro ředění reakční směsi v následující operaci.

Příklad 2

Příprava hydroxyethylmetakrylátu a etylenglykoldimetakrylátu byla opakována podle příkladu 1 s tím, že místo cyklohexanu byl pro ředění reakční směsi a extrakci etylenglykoldimetakrylátu použit n-hexan. Získaný etylenglykolmetakrylát obsahoval

1,5 % hmot. hydroxyethylmetakrylátu.

Příklad 3

Příprava esterů podle příkladu 1 byla opakována s tím, že místo dichlormetanu pro extrakci hydroxyethylmetakrylátu byl použit dietyleter. Získaný hydroxyethylmetakrylát obsahoval 0,5 % hmot. etylenglykoldimetakrylátu.

Příklad 4

Příprava esterů byla opakována podle příkladu 2 s tím, že reakční směs byla po reesterifikaci rozředěna 7 litry destilované vody okyselené 0,5 % hmot. kyseliny sírové. Byl získán etylenglykoldimetakrylát obsahující jen 0,5 % hmot. hydroxyethylmetakrylátu.

Příklad 5

Byla opakována příprava esterů podle příkladu 3 s tím, že rafinát byl protiprouděně extrahován dietyleterem v objemovém poměru 1 : 3. Byl získán hydroxyethylmetakrylát obsahující 0,75 % hmot. diesteru.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob současné přípravy hydroxyethylmetakrylátu a etylenglykoldimetakrylátu reesterifikací metylmetakrylátu etylenglykolem za přítomnosti báze katalyzátorů, inhibitoru polymerace a uhlovodíkového rozpouštědla pro azeotropické odstraňování uvolňujícího se metanolu, vyznačený tím, že molární poměr výchozího metylmetakrylátu a etylenglykolu je 1 : 2 až 2 : 1, s výhodou 1 : 1 až 1,5 : 1, směs se po reakci zředí vodou v poměru 1 : 0,2 až 1 : 3, diester se izoluje extrakcí uhlovodíkovým rozpouštědlem na bázi n-, izoalkánů nebo (alkyl) cykloalkánů s pěti až osmi atomy uhlíku v molekule a následujícím odpařením rozpouštědla a hydroxyester se izoluje extrakcí vodného rafinátu eterickým nebo chlorovaným rozpouštědlem na bázi alifatických uhlovodíků o bodu varu 30 až 100 °C a následujícím odpařením rozpouštědla, přičemž zbylý vodný filtrát se použije zcela nebo zčásti k ředění reakční směsi v následující operaci.
2. Způsob přípravy podle bodu 1, vyznačený tím, že pro azeotropické odstraňování při reakci vznikajícího metanolu a po extrakci diesteru se s výhodou použije téhož typu rozpouštědla.
3. Způsob přípravy podle bodu 1 a 2, vyznačený tím, že uhlovodíková fáze, která se oddělí po zředění reakční směsi vodou, se podrobí extrakci spolu s vodnou fází nebo se oddělí a přidá k rozpouštědlu, které se použije pro extrakci etylenglykoldimetakrylátu.
4. Způsob přípravy podle bodu 1 až 3, vyznačený tím, že pro extrakci etylenglykoldimetakrylátu uhlovodíkovým rozpouštědlem a následně pro extrakci hydroxyethylmetakrylátu eterickým nebo chlorovaným rozpouštědlem se použije kontinuální proti-

proudý postup, s výhodou za působení rotačního nebo vibračního pohybu za objemového poměru průtoku vodného roztoku a organického rozpouštědla 2 : 1 až 1 : 5.

5. Způsob přípravy podle bodů 1 až 4, vyznačený tím, že roztok etylenglykoldimetakrylátu v uhlovodíkovém rozpouštědle se přečistí extrakcí vodou nebo vodným rafinátem po izolaci hydroxyethylmetakrylátu postupem kontinuální extrakce, s výhodou za působení rotačního nebo vibračního pohybu za objemového poměru průtoků vodné a organické fáze 5 : 1 až 1 : 2.