

CESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



GRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

259632
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 25 02 87
(21) (PV 1241-87.K)

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 69/54

(40) Zveřejněno 15 02 88

(45) Vydáno 15 03 89

(75)
Autor vynálezu

BERÁNEK JAN ing. CSc., PARDUBICE, GUTWIRTH KAREL ing.,
BOHDANEČ, MACHOVÁ MARTA ing. CSc., PARDUBICE,
BENEŠ RADEK ing., KANTOR MILAN ing., KOLÍN

(54) Způsob přípravy esterů kyseliny akrylové nebo metakrylové

1

Způsob přípravy esterů kyseliny akrylové a metakrylové reesterifikací metyl- nebo etylesterů těchto kyselin alkoholy za přítomnosti alkoholátu hořečnatého jako katalyzátoru. Reakční směs po skončené reesterifikaci se dále zpracovává působením oxidu uhličitého a vody nebo vodní páry. Vzniklý pevný uhličitán hořečnatý se oddělí a zbylá reakční směs se dále zpracuje běžnými postupy.

2

Vynález se týká způsobu přípravy esterů kyseliny akrylové nebo metakrylové reesterifikací metyl- nebo etylesterů 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 etylesterů těchto kyselin je známa a v literatuře 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 například petroléterem. Katalyzátor lze oddělit od reakční směsi také destilací. Jen okrajově je 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 hořčiku 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 zbylé jemně disperzní alkoholát hořčiku tvoří při následujícím zpracování 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 objemně stabilní emulze gelového charakteru, které nelze rozdělit běžnými průmyslovými metodami. Při násoadové rektifikaci reakční směsi obsahující alkoholáty hořčiku se zvyšuje množství destilačních zbytků a zhoršují se výtěžky produktu o 5 až 10 %, nehledě ke zvýšeným investicím i provozním nákladům spojeným s destilací reakční směsi za nízkého tlaku. Na vnitřních plochách zařízení se kromě toho tvoří těžko odstranitelné nálepy. Při přípravě nenasyčených esterů se při destilaci za zvýšené snadno tvoří polymery, které popsané potíže dále zvětšují. Při odstranění katalyzátoru promytím zředěnými kyselinami by při průmyslové výrobě esterů vzniklo velké množství nesnadno likvidovatelných odpadních vod obsahujících kromě rozpustných solí přebytek minerální kyseliny, rozpouště-

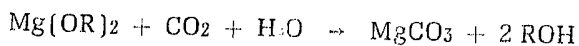
né estery a další složky reakční směsi. Rovněž použití iontoměničů není průmyslově přijatelným řešením způsobu separace katalyzátoru z reakční směsi. Jejich regenerace, zejména vysušování, by byl obtížný proces spojený s další ztrátou surovin a rozpouštědel a přitom by bylo opět produkováno velké množství odpadních vod znečištěných kromě solí organickými příměsemi. Řešením není ani promývání alkalickými roztoky, v nichž sloučeniny hořčiku nejsou rozpustné. Použití adsorbentů je pro průmyslovou výrobu příliš nákladné.

Nověji byly odstraněny nedostatky výše uvedených postupů tak, že se katalyzátor po skončené reakci rozloží účinkem minerální kyseliny ve spojení s recyklující vodnou fází a po oddělení vzniklých solí a přebytku minerální kyseliny se reakční směs dále zpracuje běžnými postupy jako je stripování rozpouštědel, destilací nebo rektifikací. I tento postup má však některé nevýhody, které omezují jeho použitelnost. Do procesu vstupují nové složky minerální kyseliny, jejichž přebytek je nutné neutralizovat dalšími novými složkami, uhličitánem, hydroxidem nebo oxidem vápenatým. Uvedené složky se v průběhu procesu stávají součástí odpadů, jejichž množství se vzhledem k odstraňovanému množství katalyzátoru neúměrně zvětšuje. V procesu cirkuluje velké množství vodné fáze, která může obsahovat některé rozpustné reakční složky. Zvyšuje se pracnost procesu, požadavky na ruční obsluhu při dávkování uvedených složek, stoupají nároky na zařízení, regulaci a řízení procesu. V některých případech dochází při rozkladu katalyzátoru ke vzniku emulzí a potížím při oddělování vodné fáze od reakční směsi. Emulze stržené do organické fáze komplikují její další zpracování, tak například při přípravě nenasyčených esterů stripováním těkavých složek reakční směsi vodní párou iniciují tyto emulze obsahující sloučeniny hořčiku polymeraci nenasyčených esterů.

Uvedené nevýhody známých způsobů přípravy esterů kyseliny akrylové a metakrylové reesterifikací za katalýzy alkoholáty hořčiku odstraňuje způsob přípravy vyšších esterů podle tohoto vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se katalyzátor po skončené reakci rozloží účinkem plynného oxidu uhličitého a vodí nebo vodní páry za vzniku pevného uhličitánu hořečnatého, který se oddělí a reakční směs se dále zpracuje běžnými postupy jako stripováním rozpouštědel, destilací nebo rektifikací. Molární poměr oxidu uhličitého k hořčiku přítomnému v reakční směsi činí 1,2 až 10 : 1, hmotnostní poměr vody k oxidu uhličitému je 1 až 400 : 1.

Oddělování uhličitánu hořečnatého se s výhodou provádí za přítomnosti pomocné filtrační hmoty použité v množství 0,1 až 1 % hm. vztaženo na reakční směs.

Principem postupu podle vynálezu je reakce alkoholátu hořečnatého s oxidem uhličitým a vodou podle obecné rovnice:



Uvedená rovnice nemusí postihovat všechny děje, které probíhají při rozkladu katalyzátoru. Je pravděpodobné, že na závěr reesterifikace není již ve směsi přítomen samotný alkoholát hořečnatý, ale spíše jeho hydrolyzní zplodiny, vzniklé reakcí alkoholátu s vlhkostí přítomnou v reakčním prostředí. Rovněž je pravděpodobné, že v průběhu reesterifikace dochází zčásti k reakci alkoholátu s estery za vzniku karboxylátu hořečnatého. Nicméně zůstává skutečností, že působením plynného CO_2 a vody nebo vodní páry na reakční směs dochází k vyloučení hrubě krystalického rychle sedimentujícího a dobře filtrovatelného uhličitánu hořečnatého. Působením samotného oxidu uhličitého za nepřítomnosti vody nedochází k rozkladu katalyzátoru.

Je pravděpodobné, že k rozkladu katalyzátoru dochází s ohledem na velmi omezenou rozpustnost vody v reakční směsi na mezifázovém rozhraní a rychlost rozkladu může být limitována rychlostí difúze katalyzátoru k fázovému rozhraní. Proto je pro rozklad katalyzátoru příznivější zvýšená teplota až do 60°C , výjimečně do 120°C . Při teplotách vyšších než 60°C může docházet k polymeraci nenasycených esterů.

Molární poměr oxidu uhličitého k hořčíku přítomnému v reakční směsi se může pohybovat od 1,2 do 10 : 1, s výhodou 2 až 6 : 1. Oxid uhličitý použitý k rozkladu musí být prostý mechanických pevných příměsí, aerosolů kapalin či jiných plynných chemikálií, které by se mohly v reakční směsi absorbovat či rozpouštět a měnit její složení či vlastnosti nebo přímo reagovat s některými složkami. Oxid uhličitý však může být zředěn inertními plyny, dusíkem nebo vzduchem, ale i malým množstvím přibližně do 20 % obj. čistého kyslíku, který zastává významnou funkci inhibitoru polymerace nenasycených esterů. Při delším působení, obvykle více než 15 minut a zejména za teplot vyšších než 60°C je dokonce třeba dát přednost použití směsí oxidu uhličitého se vzduchem nebo kyslíkem, aby se zabránilo polymeraci nenasycených esterů. Na druhé straně zředění oxidu uhličitého se v důsledku pomalejších difúzních pochodů projevuje v jeho zhoršeném využití a ve vyšších nákladech na jeho spotřebu.

Zdrojem oxidu uhličitého může být stlačený plyn z ocelových tlakových nádob nebo plyn získaný tepelným či chemickým rozkladem uhličitánu, popřípadě i kouřové plyny vzniklé spalováním nejlépe čistých kapalných paliv neobsahujících síru. Oxid uhličitý musí být do zařízení k rozkladu dopravován pod zvýšeným tlakem obvykle nej-

méně 0,1 MPa tak, aby překonal tlak vrstvy kapalné reakční směsi.

Vodu potřebnou k rozkladu katalyzátoru je možné přidávat v kapalném stavu přímo do reakční směsi v množství obvykle do 0,5 procenta hm. a/nebo ji uvádět spolu s CO_2 formou vodní páry buď z rozvodu, nebo CO_2 sytit vodní párou probubláváním vodou ve zvláštním temperovaném zařízení. Výhoda posledně uvedené možnosti spočívá v dobře reprodukovatelném dávkování vodní páry a v současném čištění CO_2 , který prochází syticím zařízením. Molární poměr vody přivedené do reakční směsi, a to jak ve formě kapalné, tak plynné fáze k hořčíku má být nejméně 1,2, s výhodou 15 až 20 : 1. Nelze vyloučit ani možnost použití podstatně většího množství vody tzv. molárního poměru až 400 : 1. V tom případě je ovšem vhodné oddělit po provedeném rozkladu katalyzátoru vodu od reakční směsi a recyklovat ji do další operace.

Reakční směs při rozkladu katalyzátoru musí být vždy intenzivně míchaná, aby se rychle obnovovalo fázové rozhraní. Oxid uhličitý je možné uvádět do reakční směsi buď kontinuálně, nebo polokontinuálně. Při kontinuálním postupu se zavádí buď ke dnu nádoby a probublává vrstvou míchané kapaliny, nebo se uvádí do cirkulační potrubní větve, v níž dochází k jeho rozptýlení do proudící kapaliny. Pro distribuci kyslíčnicku uhličitého je vhodné použít trysek, frit a při uvádění do cirkulační potrubní větve statické mísiče. Dosáhne se tak kontaktu s reakční směsí na velké styčné ploše a rychlejšího průběhu rozkladu katalyzátoru. Při polokontinuálním zavádění oxidu uhličitého se používá tlaková nádoba, do níž se přečerpá reakční směs a napustí se pod tlakem CO_2 . Po skončeném rozkladu je třeba provést desorpci CO_2 , protože za nepřítomnosti kyslíku se může snadno rozběhnout polymerace nenasycených esterů. Pokud je zařízení pod tlakem CO_2 , provede se odpuštění a do zařízení se stejným způsobem jako kyslíčnick uhličitý uvádí několik minut vzduch. Úplnost desorpce lze zjistit běžnými jednoduchými analytickými metodami.

V případě, že koncentrace hořčíku v reakční směsi je nízká, obvykle nižší než 0,1 procenta hm., mohou být některé podíly vysráženého uhličitánu hořečnatého natolik jemné, že prochází filtrační plachetkou. V tom případě je výhodné přidat k reakční směsi, nejlépe po skončeném rozkladu katalyzátoru, pomocnou filtrační hmotu, která průběh filtrace značně urychlí. Mohou být použity upravené křemeliny, ale i aktivní uhlí, bentonit a hlínky. Množství pomocné filtrační hmoty může být 0,1 až 1 % hm., vztaženo na reakční směs, s výhodou 0,3 až 0,6 % hm. Nejběžnější způsob oddělování vysráženého uhličitánu hořečnatého je filtrací. Mohou však být použity i jiné způsoby, jako je odstředování nebo sedimentace.

Hlavní účinek vynálezu spočívá v tom, že rozkladem katalyzátoru na bázi hořečnatých alkoholátů působením plynného oxidu uhličitého a vody se vysráží hrubě krystalicky rychle sedimentující uhličitán hořečnatý, který se snadno i bez přísady pomocné filtrační hmoty oddělí filtrací a získá se dále již dobře zpracovatelná směs, z níž lze izolovat ester kysleiny akrylové a metakrylové ve vysokém výtěžku. Likvidace přebytku použitého oxidu uhličitanu odpuštěním do atmosféry nečiní vzhledem k jeho netoxickým vlastnostem žádnou potíže. Množství odfiltrovatelného uhličitánu odpovídá v optimálním případě pouze stechiometrickému množství hořčíku obsaženému ve zpracované reakční směsi. Množství pevných odpadů je tudíž minimální. Postup rozkladu katalyzátoru, zejména dávkování oxidu uhličitého, je jednoduchý a včetně filtrace přizpůsobitelný pro automatické řízení. Odpadá manipulace s koncentrovanými minerálními kyselinami a práškovými hmotami. Nehrozí nebezpečí nežádoucích vedlejších dehydratačních reakcí koncentrovaných kyselin se složkami reakčních směsí a následné zhoršení barevnosti produktu. Ve srovnání s dříve uváděnými postupy přípravy a separace zejména vysokotepelných tepelně nestabilních esterů s použitím metylátu hořečnatého jako katalyzátoru a při jeho odstraňování filtrací bez předchozího rozkladu se značně zjednoduší a usnadní postup izolace a výtěžky se mohou zvýšit až o 50 %. Při přípravě tekavějších esterů, které je možné ze směsi izolovat destilací, se při použití postupu podle tohoto vynálezu mohou zvýšit výtěžky až o 10 až 20 % v důsledku minimalizace destilačních zbytků, popřípadě úplným vypoštěním operace destilace produktu. Tím se zároveň ušetří značné množství energie. Vynález je dále objasněn na příkladech provedení, jimiž ovšem jeho rozsah není omezen ani vyčerpán.

Příklad 1

Do 1,5 l skleněné sulfonační baňky opatřené míchadlem a vyhřívané olejovou lázní bylo předloženo 434 g alfolu 1620 (obchodní označení průmyslové směsi cetyl- a stearylalkoholu vyráběné firmou Condea, Hamburg), 194 g metylmetakrylátu, 333 g cyklohexanu a 1 g fenyl- β -naftylaminu, který je používán jako inhibitor polymerace. K baňce byla připojena rektifikační kolona s temperovaným pláštěm o vnitřním průměru 4 cm a výšce 45 cm plněná Berlovými sedly o velikosti 4 mm. Horní část kolony byla spojena s kondenzátorem, zařízením pro regulaci zpětného toku, chladičem a předlohou pro jímání destilátu. Do reakční baňky byl po celou dobu reesterifikace uváděn vzduch rychlostí 1 l/hod.

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 metanolu. Reakční směs byla znovu uvedena k varu a přes rektifikační kolonu byl oddestilován reesterifikací se uvolňující metanol. Po 2,5 hod. bylo oddestilováno více než 90 % stechiometrického množství metanolu a po 4 hod. byla reesterifikace ukončena. Reakční směs byla ochlazená na 65 °C a přečerpána do 2 l baňky s míchadlem a fritou pro přívod plynného oxidu uhličitého. Do směsi byly přidány a rozmíchány 4 g vody a uváděn oxid uhličitý z tlakové nádoby přes sytič naplněný destilovanou vodou a vyhřátý na 95 °C. Jako sytič byla použita tepelně izolovaná skleněná promývačka s fritou, která byla těsně před použitím naplněna vroucí vodou. Oxid uhličitý byl do směsi uváděn po dobu 15 minut rychlostí 172 ml/min. Desorpce vzduchem byla prováděna při stejné rychlosti průtoku po dobu 2 minut. Po přidání 4 g křemeliny typu F 60 a rozmíchání byla reakční směs zfiltrována na tlakové nuči o pracovní ploše 0,01 m² za přetlaku 0,1 MPa za 5 minut. Byl získán čirý filtrát, z něhož byl připraven stripováním rozpouštědla a metylmetakrylátu vodní parou a následujícím vysušením stripováním vzduchem cetostearylmetakrylát obsahující méně než 2 % hmot. volných alkoholátů a méně než 0,5 % hmot. metylmetakrylátu. Výtěžek cetostearylmetakrylátu vztaženo na výchozí alkoholy činil 98 %. Takto připravený ester byl vhodný pro přípravu polymerních aditivů do mazacích motorových olejů.

Filtrační koláč byl promyt 10 ml cyklohexanu a vysušen profoukáním vzduchem. Bylo získáno 6 g koláče, který byl ze 70 % tvořen uhličitánem hořečnatým. Tento tuhý odpad lze využít např. jako přísadu do hnojiv.

Příklad 2

Alfol 1620 byl reesterifikován metylmetakrylátem podle příkladu 1 s tou výjimkou, že bylo přidáno větší množství katalyzátoru připraveného rozpouštěním 1,2 g kovového hořčíku ve 24 ml metanolu. Po 1,5 hod. bylo oddestilováno více než 90 % stechiometrického množství metanolu a po 2,5 hod. byla reesterifikace ukončena. Reakční směs byla ochlazená na 65 °C a přečerpána do 2 l baňky s míchadlem a fritou. Ve směsi bylo rozmícháno 0,5 g vody a přes sytič byl uváděn oxid uhličitý po dobu 15 minut rychlostí 375 ml/min. Desorpce vzduchem byla prováděna stejnou rychlostí průtoku po dobu 2 minut. Reakční směs byla zfiltrována bez přídavku křemeliny za přetlaku 0,1 MPa za 6 minut. Dalším zpracováním byl získán cetostearylmetakrylát ve výtěžku 97,8 %. Filtrační koláč po promytí cyklohexanem a profoukání vzduchem byl tvořen převážně uhličitánem hořečnatým se zanedbatelnou příměsí organických látek.

Příklad 3

700 ml reakční směsi podle příkladu 1 vychlazené na teplotu 55 °C, bylo nalito do tlakové skleněné nádoby, přidáno 5 g vody a připoštěn oxid uhličitý o přetlaku 0,2 MPa. Po 10 minutách třepání se ze směsi zřetelně vylučovala sraženina uhličitanu hořečnatého. Suspenze byla zfiltrována během 3 minut na fritě S 1. Získaný filtrát obsahoval méně než 0,001 % hmot. Mg, což svědčilo o úplnosti odstranění katalyzátoru.

Příklad 4

V zařízení popsaném v příkladu 1 bylo reesterifikováno 260 g butanolu, 456 g etylakrylátu za přítomnosti 295 g cyklohexanu a 1,0 g metyléteri hydrochinonu po přidání 4,8 g metylátu hořečnatého ve 27 g metanolu. Reesterifikace byla ukončena za 4 hod. 30 min. Reakční směs byla ochlazená na 65 °C a přečerpána do 2l baňky s míchadlem a fritou. Ve směsi bylo rozmícháno 4,5 g vody a přes sytič byl uváděn oxid uhličitý po dobu 20 minut rychlostí 260 ml/min. Desorpce vzduchem byla prováděna při stejné rychlosti průtoku po dobu 2 minut. K reakční směsi bylo přidáno 4 g křemelinu a za přetlaku 0,1 MPa byla směs zfiltrována za 6 minut. Filtrát byl zpracován rektifikací na náplňové koloně o 15 teoretických patrech za sníženého tlaku. Výtěžek butylakrylátu činil 97,5 %.

Příklad 5

V zařízení popsaném v příkladu 1 bylo reesterifikováno 169 g diethylenglykolu, 473 g metylmetakrylátu za přítomnosti 343 g cyklohexanu a 2,0 g metyléteri hydrochinonu po přidání 4,6 g metylátu hořečnatého ve 27 g metanolu. Reesterifikace byla ukončena za 5 hod. 10 minut. Reakční směs byla

ochlazená na teplotu 50 °C a byla nalita do 2l baňky s míchadlem a fritou. Ve směsi bylo rozmícháno 5,0 g vody a přes sytič byl uváděn oxid uhličitý po dobu 30 minut rychlostí 173 ml/min.

Desorpce vzduchem probíhala při stejné rychlosti průtoku po dobu 1,5 minuty. K reakční směsi bylo přidáno 6 g křemelinu a za přetlaku 0,07 MPa byla směs zfiltrována za 5 minut. Z filtrátu byl odpařen cyklohexan a metylmetakrylát na vakuovém odpařováku za sníženého tlaku. Výtěžek diethylenglykoldimetakrylátu činil 96,5 %.

Příklad 6

V zařízení popsaném v příkladu 1 bylo reesterifikováno 391 g benzylalkoholu, 342 g metylmetakrylátu, za přítomnosti 341 g cyklohexanu a 1,2 g fenyl- β -naftylaminu po přidání 4,6 g metylátu hořečnatého ve 27 g metanolu. Reesterifikace byla ukončena po 3 hod. 50 minutách. Po zchlazení na teplotu 50 °C bylo ve směsi rozmícháno 3,5 g vody a přes sytič byl uváděn oxid uhličitý po dobu 15 minut rychlostí 350 ml/min. Reakční směs byla zfiltrována za přidavku 4 g křemelinu. Po odpaření cyklohexanu a metylmetakrylátu byl výtěžek benzylmetakrylátu 97,5 %.

Příklad 7

500 ml reakční směsi připravené podle příkladu 1 a vytemperované na teplotu 50 °C bylo nalito spolu se 200 ml destilované vody do tlakové skleněné nádoby a připoštěn oxid uhličitý o přetlaku 0,2 MPa. Po 5 minutách třepání se vyloučila hrubě krystalická sraženina uhličitanu hořečnatého. Suspenze byla zfiltrována, v děliči oddělena vodná fáze a čirá organická fáze dále zpracována na čistý nenasycený ester.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy esterů kyseliny akrylové a metakrylové reesterifikací metyl- nebo etylesterů těchto kyselin jedno- nebo vícesytnými alifatickými, cykloalifatickými nebo aromatickými alkoholy s nejméně 2 uhlíkovými atomy za přítomnosti alkoholátu hořečnatého jako katalyzátoru, vyznačený tím, že se na reakční směs po skončené reesterifikaci působí plynným oxidem uhličitým a vodou nebo vodní parou, přičemž molární poměr oxidu uhličitého k hořčíku přítomné-

mu v reakční směsi činí 1,2 až 10:1 a hmotnostní poměr vody k oxidu uhličitému je 1 až 400:1, vzniklý pevný uhličitan hořečnatý se oddělí a reakční směs se dále zpracuje obvyklými postupy, jako je stripování rozpouštědel a destilace nebo rektifikace.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že se oddělování uhličitanu hořečnatého provádí za přítomnosti pomocné filtrační hmoty použité v množství 0,1 až 1 % hmot., vztaženo na reakční směs.