

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

59244

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 17.XI.1966 (P 117 411)

Pierwszeństwo: 25.XI.1965 Szwajcaria

Opublikowano: 5.III.1970

Kl. 12 o, 21

MKP C 07 c 54/06

UKD

Współtwórcy wynalazku: dr Theodor Völker, dr Erika Schindelmann

Właściciel patentu: Lonza A.G., Gampel, Bazylea (Szwajcaria)

Ciągły sposób wytwarzania kwasu metakrylowego

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania kwasu metakrylowego z kwasu α -hydroksyizomasłowego i jego pochodnych.

Znane jest wytwarzanie kwasu α -hydroksyizomasłowego przez utlenianie izobutyleny za pomocą czterotlenku azotu w kwasie azotowym jako rozpuszczalniku albo w mieszaninie kwasu azotowego i kwasu octowego jako rozpuszczalniku. W obu przypadkach powstaje jednak mieszanina kwasu α -hydroksyizomasłowego i jego pochodnych, a mianowicie kwasu α -nitroizomasłowego i kwasu α -(α -hydroksyizobutyroksy)-izomasłowego. Mieszanina ta jest rozpuszczona w rozpuszczalniku i w celu wytworzenia kwasu metakrylowego trzeba pochodne te przeprowadzać w kwas metakrylowy stosując dodatkowe procesy.

Z opisu patentowego nr 53 111 znany jest sposób wytwarzania kwasu metakrylowego i jego estrów, polegający na tym, że związki kwasu α -hydroksyizomasłowego poddaje się reakcji z kwasami karboksylowymi o temperaturze wrzenia powyżej 180°C, praktycznie nie ulegającymi dekarboksylacji w warunkach reakcji. Reakcję tę prowadzi się w fazie ciekłej, w temperaturze 180—320°C.

Znany jest także sposób wytwarzania kwasu metakrylowego przez odwadnianie kwasu α -hydroksyizomasłowego w obecności związków o charakterze zasadowym, w temperaturze wyższej od temperatury 160°C.

2

Wadą tych znanych sposobów wytwarzania kwasu metakrylowego jest stosunkowo mała wydajność produktu, niemożność prowadzenia procesu w sposób ciągły lub konieczność stosowania kilku faz procesu.

Wynalazek ma na celu umożliwienie wytwarzania kwasu metakrylowego w sposób ciągły, przez utlenianie izobutyleny za pomocą czterotlenku azotu w obecności kwasu azotowego.

Sposób według wynalazku polega na tym, że z mieszaniny reakcyjnej, zawierającej kwas α -hydroksyizomasłowy i jego pochodne rozpuszczone w kwasie azotowym lub w mieszaninie kwasu azotowego, usuwa się kwas azotowy, a pozostałość rozpuszczoną w kwasie octowym poddaje się pirolizie w środowisku polarnego rozpuszczalnika organicznego o temperaturze wrzenia powyżej 160°C. Proces pirolizy prowadzi się przez ogrzewanie do temperatury co najmniej 160°C, korzystnie do temperatury 250—280°C, a powstający kwas metakrylowy usuwa się ze środowiska reakcji w sposób ciągły. Przy odpowiednio dobranym środowisku reakcji, na przykład składającym się z bezwodnika kwasu naftalowego i estru metylowego kwasu ftalowego, reakcję tę można prowadzić w temperaturze 300—320°C.

Jeżeli mieszanina poddawana utlenianiu nie zawiera kwasu octowego, wówczas kwas ten dodaje się przed usunięciem wolnego kwasu azotowego lub po jego usunięciu, przy czym korzystnie stosuje

się kwas octowy o stężeniu 95–100% wagowych. Dla prawidłowego procesu istotne znaczenie ma obecność w środowisku reakcji kwasu octowego i polarnego rozpuszczalnika organicznego, przy czym stwierdzono, że im większa jest polarność środowiska, tym łatwiej przebiega proces.

Jako polarne środowisko reakcji stosuje się związki, które oprócz atomów węgla i wodoru zawierają także heteroatomy, takie jak atomy tlenu lub azotu i mają temperaturę wrzenia powyżej 160°C, a korzystnie powyżej 200°C. Takimi związkami są na przykład jedno- lub dwuzasadowe kwasy karboksylowe, takie jak kwas stearynowy, naftalowy, ftalowy, bursztynowy, glutarowy, maleinowy i ich funkcyjne pochodne, na przykład bezwodniki, estry i amidy, a także pochodne tlenku polietylenu lub związki eterowe o odpowiedniej temperaturze wrzenia, takie jak eter dwubutyłowy glikolu trójetylenowego, eter dwumetylowy glikolu czteroetylenowego, etery kwasów dwukarboksylowych, takie jak eter, α , α' -dwuizopropylowy kwasu dwukarboksylowego, pochodne eterów kwasów dwukarboksylowych, ester dwumetylowy eteru α , α' -dwuizopropylowego. Polarne rozpuszczalniki organiczne stosuje się pojedynczo lub w mieszaninie.

Reakcję prowadzi się korzystnie w obecności katalizatorów. Jako katalizatory stosuje się związki reagujące zasadowo, na przykład tlenki, wodorotlenki, węglany, karboksylany, octany i alkoholany metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych, dalej aminy, fosfiny oraz obojętnie reagujące związki metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych, takie jak azotany lub siarczany. Przede wszystkim stosuje się związki sodu.

Stężenia katalizatora w środowisku reakcyjnym dostosowuje się do ilości kwasu α -hydroksyzimaskowego i jego pochodnych, wchodzących w reakcję w jednostce czasu. Przy przerobieniu 1 mola kwasu α -hydroksyzimaskowego i jego pochodnych w ciągu 1 godziny, korzystnie stosuje się 0,05–1,0 mola katalizatora na 1 mol kwasu α -hydroksyzimaskowego i jego pochodnych.

Zgodnie z wynalazkiem, z mieszaniny reakcyjnej otrzymanej przez utlenianie izobutyleny za pomocą czterotlenku azotu w kwasie azotowym albo w mieszaninie kwasu octowego i kwasu azotowego jako rozpuszczalniku, usuwa się możliwie ilościowo kwas azotowy przez destylację. Ślady wolnego kwasu azotowego nie zakłócają reakcji.

Pozostałość po destylacji, zawierającą kwas α -hydroksyzimaskowy i jego pochodne, a mianowicie kwas α -nitroizomaskowy i kwas α -(α -hydroksyizobutyroksy)-izomaskowy, otrzymuje się w postaci stałej, w postaci papki albo w postaci ciekłej, zależnie od ilości rozpuszczalników, to jest kwasu azotowego albo mieszaniny kwasu azotowego i kwasu octowego, użytych w czasie utleniania izobutyleny. Jeżeli utlenianie izobutyleny prowadzi się w mieszaninie kwasu octowego i kwasu azotowego, to w czasie destylacji usuwa się kwas azotowy jako mieszaninę azeotropową z kwasem octowym, przy czym jeżeli początkowa mieszanina rozpuszczalników kwasu octowego i kwasu azotowego wykazuje skład zbliżony do mieszaniny azeotropowej, wówczas pozostałość po destylacji otrzymuje się

w postaci stałej albo w postaci papki. Pozostałość tę rozpuszcza się w kwasie octowym i otrzymany roztwór wprowadza do dalszej reakcji. Potrzebna ilość kwasu octowego zależy od rozpuszczalności pozostałości w kwasie octowym. W większości przypadków potrzeba co najmniej 10% kwasu octowego w stosunku do pozostałości, a korzystnie stosuje się 50–400% wagowych kwasu octowego w odniesieniu do pozostałości. Jeżeli mieszanina rozpuszczalników w czasie utleniania izobutyleny składa się z nadmiaru kwasu octowego, pozostałość po destylacji otrzymuje się w postaci ciekłej, jako roztwór zakwaszony kwasem octowym i roztwór ten może być bezpośrednio wprowadzony do reakcji.

W sposobie według wynalazku kwas azotowy można również związać, stosując związki reagujące zasadowo, które jednocześnie nadają się jako katalizator. Wada tej metody polega na tym, że zużywa się dość duże ilości związków regulujących zasadowo.

Wytworzony kwas metakrylowy oddestylowuje się ze środowiska reakcyjnego łącznie z kwasem octowym na bieżąco. W celu ułatwienia wyosobniania wytworzonego kwasu metakrylowego można prowadzić destylację z obojętnym gazem albo niskoprężującym organicznym rozpuszczalnikiem.

Aby uniknąć polimeryzacji kwasu metakrylowego zaleca się dodatek inhibitorów, takich jak indulina, pirokatechnina, hydrochinon, eter jednometylowy hydrochinonu, błękit metylenowy itd.

Sposób według wynalazku można prowadzić zarówno metodą ciągłą jak i nieciągłą. Praktycznie jednak nie stosuje się metody nieciągłej, a to ze względu na niższe o 30–40% wydajności i możliwość niebezpieczeństwa wybuchu na skutek powstawania kwasu azotowego z kwasu nitroizomaskowego. Z tego też powodu nabiera szczególnego znaczenia obecność związków reagujących zasadowo albo przeprowadzanie reakcji w środowisku zasadowym do obojętnego.

Zastosowanie innego rozpuszczalnika niż kwas octowy praktycznie nie wchodzi w rachubę, gdyż inne rozpuszczalniki, na przykład alkohol, kwas mrówkowy, wyższe kwasy karboksylowe i związki aromatyczne w przeciwieństwie do kwasu octowego nie są trwałe w obecności kwasu azotowego.

Przykład I. Czteroszyjną kolbę o pojemności 250 ml, zaopatrzoną w termometr, chłodnicę zwrotną, mieszadło i w rurkę do doprowadzania gazu napełnia się 100 g mieszaniny składającej się z 65 g kwasu octowego lodowatego i 35 g 100% kwasu azotowego i ochładzając lodem dodaje się w temperaturze 0–5°C 0,527 mola (48,5 g) — N_2O_4 . Następnie doprowadza się 0,189 mola gazowego izobutyleny (10,6 g), z taką prędkością, aby temperatura nie przekroczyła 25°C. Po absorpcji izobutyleny temperaturę podnosi się do 65°C w ciągu 1 godziny, przy czym główna ilość tlenu azotu ulatnia się. Ponieważ reakcja utleniania przebiega egzotermicznie, następuje niekiedy ogrzanie prawie do temperatury 100°C, toteż jednocześnie trzeba stosować chłodzenie. Następnie dodaje się 6,8 mola wody, i całość ogrzewa się w temperaturze 80°C w ciągu 2 godzin, po czym klarowny

produkt reakcji, słabo zabarwiony na żółto, poddaje się destylacji pod ciśnieniem 1 mm Hg, w ką-
 pieli o temperaturze nie wyższej od 100°C. W tem-
 peraturze 28–44°C destyluje mieszanina azeotropowa
 kwasu octowego i kwasu azotowego, a następnie czysty kwas octowy. Pozostałość po destylacji
 rozpuszcza się w kwasie octowym w stosunku około 1:3 i następnie mieszając poddaje pirolizie
 przez stopniowe dodawanie do kąpieli reakcyjnej ogrzanej do temperatury 240–260°C. Ką-
 piel ta składa się z 60,0 g bezwodnika kwasu ftalowego, 60,0 g ftalanu dwumetylowego, 1,5 g NaOH
 i 0,6 g pirokatechiny. Powstający kwas metakrylowy oddestylowuje przy tym w mieszaninie z
 kwasem octowym. Przez dodatek bromu stwierdza się w destylacie obecność kwasu metakrylo-
 wego w ilości odpowiadającej 83,3% obliczonej w odniesieniu do wprowadzonego izobutyleny.

Przykład II. Mieszaninę pozostałości pode-
 stylacyjnej i kwasu octowego, otrzymaną w spo-
 sób opisany w przykładzie I, pirolizuje się w ką-
 pieli reakcyjnej, składającej się z 60,0 g bezwod-
 nika kwasu glutarowego, 40,0 g ftalanu dwume-
 tylowego, 1,5 g wodorotlenku sodowego jako ka-
 talizatora i 0,6 g pirokatechiny, w temperaturze
 250–260°C, przy czym tworzący się jednocześnie kwas metakrylowy oddestylowuje się w miesza-
 nie z kwasem octowym. W destylacie znajduje się kwas metakrylowy w ilości odpowiadającej wy-
 dałości 82,2% obliczonej w odniesieniu do wpro-
 wadzonego izobutyleny.

Przykład III. Utlenianie izobutyleny za
 pomocą czterotlenku azotu prowadzi się jak w
 przykładzie I. Do mieszaniny reakcyjnej otrzyma-
 nej po utlenieniu dodaje się 70 g 96% kwasu oc-
 towego i poddaje destylacji pod ciśnieniem 1 mm
 Hg, przy temperaturze kąpieli nie wyższej od
 100°C, przy czym najpierw odprowadza się azeo-
 tropową mieszaninę kwasu octowego i kwasu azo-
 towego. Destylację przerywa się po otrzymaniu
 więcej niż połowy ilości rozpuszczalnika. Pozosta-
 łość poddestylacyjną składającą się z kwasu α -hy-
 droksyzimaskowego i jego pochodnych rozpuszcza
 się w kwasie octowym i pirolizuje w kąpieli skła-
 dającej się z 60 g kwasu stearynowego, 2,0 g wo-
 dorotlenku sodowego i po 0,3 g hydrohinonu i in-
 dulinu jako inhibitorów, w temperaturze 280°C.
 Otrzymuje się kwas metakrylowy z wydajnością
 62% w odniesieniu do wprowadzonego izobuty-
 leny.

Przykład IV. Postępując w sposób opisany
 w przykładzie I prowadzi się kolejno 3 procesy
 utleniania, stosując po 0,189 mola izobutyleny. Pro-
 dukty powstałe w wyniku poszczególnych procesów
 utleniania poddaje się destylacji pod zmniejszo-
 nym ciśnieniem i każdą z 3 pozostałości pode-

stylacyjnych rozpuszcza w 65 g kwasu octowego
 lodowatego i poddaje kolejno pirolizie w tej sa-
 mej kąpieli reakcyjnej, składającej się z 90 g
 eteru dwumetylowego, glikolu czteroetylenowego,
 6,6 g bezwodnego octanu sodowego jako kataliza-
 tora i 1,0 g pirokatechiny jako inhibitora polime-
 ryzacji. Temperatura kąpieli wynosi 260°C. Po-
 wstający w wyniku pirolizy kwas metakrylowy
 oddestylowuje się w mieszaninie z kwasem octo-
 wym. W destylacie oznacza się kwas metakrylowy
 liczbą bromową. W pierwszej próbie wydajność
 wynosi 85% wydajności obliczonej w odniesieniu
 do wprowadzonego izobutyleny, zaś w drugiej i
 trzeciej otrzymuje się wydajność 88,2%. Świadczy
 to o tym, że kąpiel reakcyjna może być jeszcze
 stosowana wiele następnych razy nie tracąc przy
 tym swej aktywności. W pierwszej próbie wydaj-
 ność jest nieco niższa niż w następnych, ponie-
 waż pewna ilość kwasu metakrylowego ulega zwią-
 zaniu w postaci soli sodowej przez katalizator.
 Przy dalszych próbach zjawisko to już nie za-
 chodzi.

Zastrzeżenia patentowe

1. Ciągły sposób wytwarzania kwasu metakrylo-
 wego z mieszaniny reakcyjnej otrzymanej przez
 utlenianie izobutyleny za pomocą czterotlenku azo-
 tu w obecności kwasu azotowego, ewentualnie w
 mieszaninie z kwasem octowym i zawierającej
 kwas α -hydroksyzimaskowy i jego pochodne,
znamienny tym, że z mieszaniny reakcyjnej usuwa
 się wolny kwas azotowy, a pozostałość rozpuszczo-
 ną w kwasie octowym poddaje się pirolizie w po-
 larnym rozpuszczalniku organicznym o temperatu-
 rze wrzenia powyżej 160°C, korzystnie 250–280°C,
 przez ogrzanie co najmniej do temperatury 160°C,
 a powstający kwas metakrylowy usuwa się na bie-
 żąco ze środowiska reakcji na drodze destylacji.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że
 jako polarne rozpuszczalniki organiczne stosuje się
 związki zawierające oprócz atomów węgla i wo-
 doru także heteroatomy, jak tlen lub azot, korzyst-
 nie jedno- i wielozasadowe kwasy karboksylowe
 i pochodne tlenku polietyleny.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**,
 że pirolizę prowadzi się w obecności związków
 reagujących zasadowo jako katalizatorów.
4. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**,
 że pirolizę prowadzi się w obecności związków
 metali ziem alkalicznych jako katalizatorów.
5. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**,
 że pirolizę prowadzi się w obecności związków
 metali ziem alkalicznych jako katalizatorów.
6. Sposób według zastrz. 1–5, **znamienny tym**,
 że pirolizę prowadzi się w obecności inhibitorów
 polimeryzacji.