



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

245334
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 69/54
C 07 C 57/04

(22) Prihlásené 28 01 85
(21) (PV 555-85)

(40) Zverejnené 13 11 85

(45) Vydané 15 12 88

(75)

Autor vynálezu

ČUČIAKOVÁ ALŽBETA ing., ŽILINA; MAŠEK JÁN ing., BRATISLAVA;
ŘEPIŠ JAROMÍR ing.; GREČNÁR MILAN ing.; KALÁB VLADIMÍR ing. CSc.;
CHOVANEC FRANTIŠEK; ČUČIAK JOZEF; SKAČANIOVÁ ZUZANA,
ŽILINA; BICEK DUŠAN ing.; GABARÍK MILAN ing., ŠALA

(54) Spôsob inhibície polymerizácie reakčnej zmesi pri výrobe metylmetakrylátu

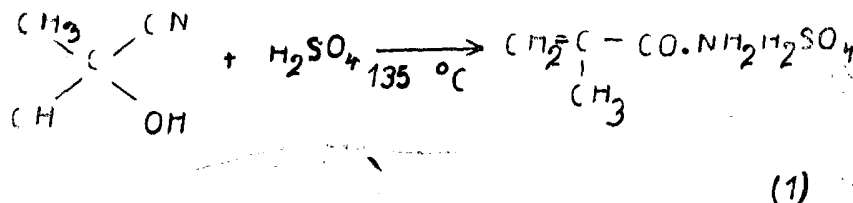
1

Riešenie sa týka spôsobu inhibovania polymerizácie reakčnej zmesi pri výrobe metylmetakrylátu z acetonkyanhydrínu a kyseliny sírovej a nasledujúcej esterifikácie metanolom. Ako inhibítor sa buď do amidácie, alebo do esterifikácie či do obidvoch stupňov pridáva na vstupný acetonkyanhydrín 0,005 až 0,5, s výhodou 0,05 % hmot. látky zvolenej zo súboru zahŕňajúceho N-izopropyl-N'-difenyl-p-fenylendiamín, 4-amínodifenylamín a destilačné zbytky získané oddestilovaním 4-amínodifenylamínu z reakčnej zmesi získanej reakciou 4-amínodifenylamínu s acetónom a vodíkom. Týmto spôsobom inhibovania sa zníži obsah organických nečistôt v surovom produkte o 40 %. Súčasne sa zlepší kvalita odpadových síranových lúhov a využijú odpady z výroby antioxidantu CD.

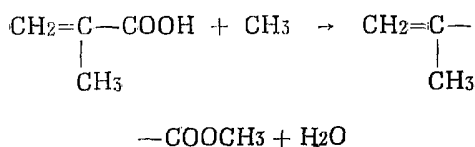
2

Predmetom vynálezu je spôsob inhibície polymerizácie reakčnej zmesi pri výrobe metylmetakrylátu reakciou acetónkyanhydrínu s kyselinou sírovou a metanolom.

Pri syntéze metylmetakrylátu z acetónky-



z ktorého v ďalšom stupni sa hydrolyzou vo vodnom prostredí tvorí prechodne kyselina metakrylová a následnou esterifikáciou metanolom vzniká metylmetakrylát podľa rovnice (2)



Látky, ktoré vznikajú v oboch stupňoch sú náchylné k polymerizácii a je preto nutné túto polymerizáciu inhibovať. V praxi sa používajú ako inhibítory na inhibovanie najrôznejšie anorganické a organické inhibítory alebo ich kombinácie. Patria sem napr. z anorganických, ktoré sa používajú prevažne k inhibovaniu v amidácii Cu^{++} soli, soli $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$ alebo MnO_4^- .

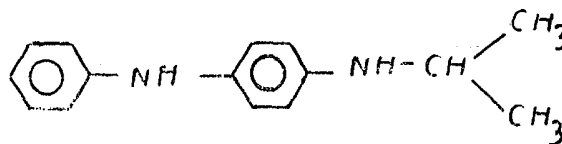
Z organických inhibítorov sú to pyrokatechin, hydrochinon, fenotiazín, tanín, destilačné zbytky z výroby fenolu, fulven, metylenová modrá, tiomočovina, N,N'-dinaftyl-p-fenylendiamín, β -naftol, fenyldiazín, o-aminofenol a pod. Používajú sa väčšinou v množstve, ktoré sa nepriaznivo prejaví buď tým, že znečisťujú výsledný produkt pri jeho izolácii destiláciou (napr. fenotiazín), buď zostávajú v odpadových síranových lúhoch. Z týchto lúhov získaný kryštál síranu amónneho je znečistený týmito inhibítormi a navyše sa nimi zanášajú kryštalizačné aparáty, zvlášť trúbky odpariek.

Postupom podľa vynálezu sa inhibícia polymerizácie reakčnej zmesi pri výrobe metylmetakrylátu reakciou acetónkyanhydrínu s kyselinou sírovou a metanolom prevádza tak, že sa do amidácie acetónkyanhydrínu a/alebo do esterifikácie amidačnej zmesi metanolom pridáva na vstupujúci acetónkyanhydrín 0,005 až 0,5, s výhodou 0,05 % hmot. látky zvolenej zo súboru zahŕňajúceho N-izopropyl-N'-difenyl-p-fenylendiamín, 4-aminodifenylamin a destilačné zbytky získané oddestilovaním 4-aminodifenylaminu z reakčnej zmesi získanej reakciou 4-aminodifenylaminu s acetónom a vodíkom.

Výhodou tohoto postupu inhibovania v porovnaní s doterajším je okrem už uvedenej

anhýdrínu a kyseliny sírovej prebieha v prvom stupni dehydratáciou kyselinou sírovou tvorba amidu kyseliny sírovej podľa rovnice (1)

nízkej koncentrácie asi 2-krát vyššia účinnosť. Tá sa zvyšuje synergickým pôsobením vedľajších produktov, ktoré sú prítomné v destilačných zbytkoch z uvedenej syntézy priemyselne vyrábaného antioxidantu CD, t. j. N-izopropyl-N'-difenyl-p-fenylendiamínu



Tieto zbytky sú ináč nežiadúcim odpadom a likvidujú sa spaľovaním.

Surový ester vyrábaný s inhibítorom podľa vynálezu má napr. v porovnaní s bežne používaným fenotiazínom o 40 % nižší obsah chromatograficky stanovených vedľajších produktov.

Obsah organických nečistôt v roztoku kyslíkových síranových lúhoch odpadajúcich z esterifikácie poklesne pri používaní inhibítorov podľa vynálezu v porovnaní s inhibíciou s fenotiazínom v priemere o 15 % a obsah pevných polymérnych látok o 50 %. Taktiež kvalita kryštálu síranu amónneho získaného z týchto lúhov neutralizáciou amoniakom sa zlepší, a to obsahom dusíka z 20,7 % na 21,2 %.

Príklad 1

Do amidačnej zmesi kontinuálne pripravenej z 95 hmot. dielov acetónkyanhydrínu a 165 hmot. dielov kyseliny sírovej sa pri 80 °C pridáva 0,05 hmot. diela destilačných zbytkov z výroby 4-aminodifenylaminu ako medziproduktu pri výrobe antioxidantu CD. Zmes sa vyhreje na 135 °C pri zadrži 30 min. Po následnej esterifikácii 60 hmot. dielov metanolu a 66 hmot. dielov vody sa získa 100 g surového metylmetakrylátu s obsahom 3,62 hmot. % organických nečistôt. Pri rovnakom pokuse s fenotiazínom je obsah nečistôt v surovom esteri 5,92 hmot. %.

Príklad 2

Amidačná zmes sa pripraví so 490 hmot.

dielov acetónkyanhydrínu a 442 hmot. dielov kyseliny sírovej a po reakcii pri 135 °C sa prevedie esterifikácia s 300 hmot. dielov metanolu a 310 hmot. dielov vody, do ktorej sa pridáva ako inhibítor destilačné zbytky z výroby 4-aminodifenylamínu ako roztok v surovom esteri v množstve 0,05 hmot. percenta na násadu acetónkyanhydrínu. Získa sa 500 hmot. dielov surového esteru s obsahom 3,2 hmot. % organických nečistôt.

Príklad 3

Amidačná zmes sa pripraví podľa príkladu 1 a do esterifikácie prevedenej podľa príkladu 1 sa pridáva 0,1 hmot. dielov N-izopro-

pyl-N'-difenyl-p-fenylendiamínu. Získa sa surový ester s obsahom 3,15 hmot. % organických nečistôt. Obsah organických nečistôt v kyslých síranových lúhoch po esterifikácii v porovnaní s pokusom inhibovaným fenotiazínom poklesne o 15 %, t. j. na 3,05 hmot. %. Obsah polymérnych látok klesne o 50 % na 0,52 hmot. %.

Príklad 4

Amidačná zmes sa pripraví podľa príkladu 1 rovnako aj esterifikácia, do ktorej sa pridáva 0,2 hmot. diela 4-aminodifenylamínu. Získa sa surový ester s obsahom 3,7 hmot. percenta organických nečistôt.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob inhibície polymerizácie reakčnej zmesi pri výrobe metylmetakrylátu reakciou acetónkyanhydrínu s kyselinou sírovou a metanolom pomocou zlúčenín na báze p-fenyléndiamínu, vyznačujúci sa tým, že sa do amidácie acetónkyanhydrínu a/alebo do esterifikácie amidačnej zmesi metanolom pridáva na vstupujúci acetónkyanhydrín 0,005 až

0,5, s výhodou 0,05 % hmot. látky zvolenej zo súboru zahŕňajúceho N-izopropyl-N'-difenyl-p-fenylendiamín, 4-aminodifenylamín a destilačné zbytky získané oddestilovaním 4-aminodifenylamínu z reakčnej zmesi získanej reakciou 4-aminodifenylamínu s acetónom a vodíkom.