



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

212 931

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita
(22) Prihlášené 22 05 80
(21) PV 3589-80

(51) Int. Cl. 3 C 07 C 69/54

(40) Zverejnené 31 08 81
(45) Vydané 01 01 84

(75)
Autor vynálezu

POLIEVKA MILAN ing.CSc.
BALÁK JIŘÍ ing., PRIEVIDZA
UHLÁR LADISLAV ing., DIVIACKA NOVÁ VES
JANČÍK MILAN ing.
GREČNÁR MILAN ing., ŽILINA

(54) Spôsob výroby esterov kyseliny metakrylovej a zariadenie
na jeho uskutočňovanie

Vynález sa týka spôsobu a zariadenia na výrobu esterov kyseliny metakrylovej.

Estery kyseliny metakrylovej sa podľa tohto vynálezu vyrábajú z metakrylamidsulfátu, alkoholu a vody za prítomnosti kyseliny sírovej a inhibítora polymerizácie v zariadení pozostávajúcom z 1 až 6 reaktorov s pomerom priemeru k výške 0,12 až 0,32. K reakčnej zmesi sa pridáva hydrofóbne extrakčné rozpúšťadlo v 0,5 až 3-násobnom objemovom množstve k vlastnej reakčnej zmesi, pričom sa sústava mieša miešadlom s 5 až 10 lopatkami umiestnenými nad sebou bez vzájomného prelínania sa oboch fáz. Teplota organickej fázy sa udržiava pri hodnote 70 až 110 °C, teplota vodnej fázy pri hodnote 80 až 150 °C a jednotlivé fázy sa kontinuálne odvádzajú.

Vynález rieši spôsob výroby esterov kyseliny metakrylovej z metakrylamidsulfátu prostredníctvom vhodného zariadenia.

Estery kyseliny metakrylovej možno pripraviť viacerými metódami. Priemyselná výroba sa zakladá takmer výlučne na postupe, ktorý vychádza z acetónkyanhydrínu (AKH). Acetónkyanhydrín sa za prítomnosti koncentrovanej kyseliny sírovej premení najskôr na síran metakrylamínu, ktorý v ďalšej fáze esterifikáciou za prítomnosti alkoholu a vody dáva alkyl ester kyseliny metakrylovej Žilbermann E. N., Mičurin A. A.: Žur. prihl.chim. 40, 122 (1967). Priemyselne je najdôležitejšia výroba metylesteru kyseliny metakrylovej, ktorý je východiskovým monomérom pre prípravu blokových a suspenzných polymérov a kopolymérov. Z hľadiska výťažku finálneho produktu technológie, v prípade esterifikácie metanolom, je rozhodujúci druhý stupeň syntézy, proces esterifikácie metakrylamidsulfátu. Ten sa uskutočňuje v diskontinuálnom a kontinuálnom usporiadaní. Diskontinuálne systémy pracujú tak, že do kotla sa nadávačuje metakrylamidsulfát rozpustený v kyseline sírovej, metanol, voda, prípadne vhodný inhibítor polymerizácie. Nepretržité spôsoby esterifikácie pracujú v kolóne, v miešaných reaktoroch alebo reaktoroch usporiadaných v kaskáde. Esterifikačná zmes postupuje cez jednotlivé členy kaskády a po dosiahnutí vhodnej konverzie sa ester kyseliny metakrylovej vytesňuje vodnou parou (čs. pat. 84 213), môže sa tiež priamo vydestilovať z reakčnej zmesi. Pri uskutočňovaní reakcie v kolóne amidsulfát steká kolónou do kotla, z ktorého protiprúdne vystupuje zmes pár alkoholu a vody (čs. pat. 152 224). Samý ester prechádza na dočistovacie operácie, z varáka sa odvádzajú zvyšky.

Esterifikáciu možno tiež uskutočniť v dvojfázovom systéme za prítomnosti uhľovodíkového rozpúšťadla napr. v hexáne (Jap. pat. 71 - 17205), alebo za prítomnosti arómatov ako xylénu a kuménu (Jap. pat. 74 - 86318). Prietokový systém sa realizuje aj tak, že v protiprúdnom reaktore z vrchnej časti vstupuje esterifikačná zmes (metakrylamidsulfát, alkohol, voda, kys. sírová) v protiprúde vstupuje rozpúšťadlo (čs. pat. 123 247).

Tieto spôsoby uskutočňovania syntézy metakrylátu majú niektoré nevýhody. Pri použití priameho vydestilovania esteru z reakčnej zmesi dochádza hlavne v poslednom člene kaskády k tepelnému namáhaniu reakčnej zmesi, v dôsledku čoho vznikajú polyméry, ktoré znižujú výťažok a spôsobujú technologické ťažkosti, hlavne v časti spracovania odpadných síranových lúhov. Pri použití izolácie esteru kyseliny metakrylovej pomocou vodnej pary je proces energeticky náročný a rovnako vzniká určitý podiel polymérnych vedľajších produktov. V oboch týchto prípadoch sa pripraví surový ester, ktorý obsahuje v prípade výroby metylmetakrylátu hlavne metanol, vodu, kyselinu metakrylovú. Kyselina metakrylová sa najskôr neutralizuje, metanol extrahuje a až v ďalšej fáze sa produkt destilačne spracováva. Tieto operácie sú citlivé na spôsob stabilizácie. Pri neúčinnnej stabilizácii môže dôjsť ku kopolymerizovaniu časti zariadenia.

Pri syntéze v kolóne vznikajú tiež špecifické problémy. Dochádza ku zapolymerizovaniu kolóny, hlavná časť reakcie prebieha v kotli, pre malú zádrž je ťažké udržať

optimálnu teplotu syntézy.

Hlavnou nevýhodou používaných metód je pomerne nízky výťažok produktu v dôsledku vzniku polymérov, hlavne v dôsledku polymerizácie kyseliny metakrylovej a metakrylánu alkalického kovu, cez ktorý sa kyselina metakrylová oddeľuje.

Uvedené nevýhody odstraňuje postup podľa tohto vynálezu, pri ktorom sa spôsob výroby esterov kyseliny metakrylovej z metakrylamidsulfátu pôsobením roztoku alkoholu s 1 až 8 atómami uhlíka a vody v molárnom pomere 1 : 1 až 2 : 1 až 6, za prítomnosti kyseliny sírovej a inhibítora polymerizácie uskutočňuje tak, že k reakčnej zmesi sa pridá hydrofóbne extrakčné rozpúšťadlo v 0,5 až 3-násobnom objemovom množstve k vlastnej reakčnej zmesi, vybrané z parafinických uhľovodíkov so 6 až 12 atómami uhlíka, s výhodou ich destilačný rez a/alebo z aromatických uhľovodíkov so 6 až 12 atómami uhlíka, s výhodou benzíny z pyrolýzy a ich destilačné rezy a estery dikarbónovej kyseliny s teplotou varu aspoň o 10 °C vyššou ako má vznikajúci ester kyseliny metakrylovej, pričom sústava sa mieša bez vzájomného prelínania obidvoch fáz a teplota organickej fázy sa udržiava pri hodnote 70 až 110 °C a teplota vodnej fázy pri hodnote 80 až 150 °C a jednotlivé fázy sa kontinuálne odvádzajú.

Zariadenie pre výrobu esterov kyseliny metakrylovej tvorené reaktorom alebo kaskádou reaktorov sériovo zapojených, ako aj príslušnými armatúrami a meracími a regulačnými prístrojmi pozostáva z 1 až 6 reaktorov s pomerom priemeru k výške 0,12 až 0,32, každý reaktor je opatrený miešadlom s 5 až 10 lopatkami umiestnenými nad sebou, pričom z jednotlivých reaktorov sú nad úrovňou fázového rozhrania situované vývody organickej fázy a pod úrovňou fázového rozhrania sú situované vývody vodnej fázy.

Výhodou tohto vynálezu je, že výberom selektívneho rozpúšťadla sa zjednoduší spôsob rektifikačného delenia esteru. Reakčná vrstva obsahuje maximálne 1 % hmot. vyššiemolekulárnych vedľajších produktov, 1 až 2 % hmot. metylmetakrylátu, 5 až 6 % hmot. metanolu, vodu, hydrosíranu amónneho, kyseliny sírovej, kyseliny metoxysulfónovej. Spodnú vrstvu možno s výhodou spracovať na síran amónny. V prípade prípravy esterov kyseliny metakrylovej s vyššími alkoholmi zloženie sa vzťahuje na odpovedajúci alkohol a ester. Použité reaktory majú pomer priemeru k výške (d/l) rovný 0,118 až 0,320. Miešadlo je opatrené 5 až 10 lopatkami nad sebou s otáčkami 400 až 700 otáčok/min. Tento režim zaisťuje stabilné rozvrstvenie na reakčnú a extrakčnú vrstvu. Počet členov kaskády sa volí podľa rýchlosti reakcie a v závislosti od použitého alkoholu pre esterifikáciu metakrylamidsulfátu. Objem je potom daný reakčnou dobou, ktorá sa pohybuje v rozpätí 120 až 200 min. Ako extrakčné hydrofóbne rozpúšťadlo možno pre estery kyseliny metakrylovej použiť vyšších alifatických uhľovodíkov ako napr. n-hexán, n-heptán a vyššie uhľovodíky alebo ich zmesi, napr. pyrolýzny benzín (teplota varu 160 až 220 °C), petrolej parafínový olej, alkylaromáty a vyššie estery kyseliny ftalovej. Spôsob výroby esterov kyseliny metakrylovej podľa tohto vynálezu má niekoľko predností. Reakčná zmes je menej tepelne

namáhaná a napriek tomu, že sa pracuje s monomérom, dochádza podstatne v nižšej miere k vzniku polymérnych vedľajších produktov, znižujú sa náklady na čistenie deliacich zariadení a tiež počet prerušení výroby. Znižujú sa tiež náklady na čistenie surového esteru a roztok esteru v selektívnom rozpúšťadle sa dá vhodne deliť rektifikáciou. Ďalšia výhoda procesu spočíva v tom, že možno izolovať aj kyselinu metakrylovú, ktorú možno použiť na ďalšie aplikácie. Je to výhoda vzhľadom na niektoré technológie u ktorých sa kyselina metakrylová stráti, v dôsledku jej náchylnosti pre polymerizáciu pri jej odstraňovaní z reakčnej zmesi pred izoláciou esteru. Postup podľa tohto vynálezu popisujú nasledujúce príklady.

Príklad 1

Reakčná zmes pripravená z 1 mólu metakrylamídsulfátu, 0,5 mólu kyseliny sírovej (tato časť získaná z acetonkyanhydrínu a kyseliny sírovej), ku ktorej sa pridáva 1,6 mólu metanolu a 4 móly vody (stabilizovaná 0,1 % hydrochinónu) sa nepretržite dávkuje do strednej časti prvého reaktora trojčlennej kaskády. Do vrchnej časti sa nepretržite dávkuje ľahký benzín (t. v. 180 až 220 °C) stabilizovaný 0,1 % hmot. 2,6-ditercbutylkrezolom (DTBK) v množstve 0,35 objemu nástreku reakčnej zmesi. Pri otáčkach miešadla 400 otáčok/min sa vytvorí stabilné rozhranie medzi reakčnou a extrakčnou vrstvou, ktorých poloha je ovládaná hladinomerom. Teplota vyhrievacieho média v plášti sa udržiava na 120 °C, teplota reakčnej vrstvy na 90 až 100 °C. Zo strednej časti posledného člena kaskády sa odoberá roztok, ktorý obsahuje 45 % hmot. metylmetakrylátu a 50 % hmot. kyseliny metakrylovej (MAK). Tieto zložky sa od rozpúšťadla delia rektifikáciou. Zo spodnej časti posledného člena kaskády sa oddeľujú síranové lúhy, ktoré obsahujú okolo 1 % hmot. metylmetakrylátu a 5 % nezreagovaného metanolu. Výťažok metylmetakrylátu na použitý metakrylamid je 85 % hmot.

Príklad 2

Východisková zmes pre esterifikáciu má zloženie ako v príklade 1. Táto sa spolu so selektívnym rozpúšťadlom, ktorým je petrolej, v množstve 0,42 objemu na východiskové látky (stabilizácia 0,1 % hmot. PTBK) nastrekuje do reaktora, ktorého priemer k dĺžke je 0,320. Počet otáčok miešadla je 500. Teplota plášťa reaktora 120 °C. Doba reakcie je 180 min. Vrchná vrstva (petrolejová) obsahuje 50 % hmot. metylmetakrylátu a 7,7 % hmot. kyseliny metakrylovej. Spodná vrstva obsahuje 1,1 % metylmetakrylátu, 4,5 % metanolu a 1 % polymérov. Výťažok reakcie je 86 % hmot.

Príklad 3

Reakčná zmes pre esterifikáciu obsahuje 1 mól metakrylamídsulfátu, 0,8 mólu kyseliny sírovej, 2 móly butanolu, 4 móly vody. Stabilizovaná zmes 0,01 % hydrochinónu sa

nepretržite privádza do strednej časti štvorčlennej kaskády spolu s reaktívnym rozpúšťadlom, ktorým je dioktylfталát, stabilizovaný 0,01 % DTBK v množstve 0,28 objemu na vstupujúcu surovinu. Teplota vyhrievacieho média v plášti sa udržiava na 120 °C. Z posledného člena kaskády sa odoberá roztok metylmetakrylátu (42 % hmot.) a kys. metakrylovej (6,8 % hmot.) v dioktylfталáte. Táto zmes sa vedie na rektifikáciu. Výťažok esteru je 82 % na metakrylamid.

Príklad 4

Reakčná zmes zložená z 1 mólu metakrylamidsulfátu, 0,3 mólu kyseliny sírovej, 1,8 mólu oktanolu a 4 mólov vody (stabilizovaná 0,01 % hmot. pyrokatechínu) sa dávkuje do strednej časti reaktora 6 člennej kaskády spolu s rozpúšťadlom, ktorým je parafínový olej (stabilizovaný 0,01 % DTBK) v množstve 0,45 dielov z objemu nástreku reakčných zložiek. Rozpúšťadlo sa dávkuje do vrchnej časti reaktora. Teplota vyhrievacieho média sa udržiava na 150 °C. Z posledného člena kaskády sa odoberá oktylmetakrylát (40 % hmot.), kyselina metakrylová (7,1 % hmot.) v parafínovom oleji. Zmes sa vedie na rektifikačné spracovanie. Výťažok oktylmetakrylátu na východiskový amid je 80 % hmot.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob výroby esterov kyseliny metakrylovej z metakrylamidsulfátu pôsobením roztoku alkoholu s 1 až 8 atómami uhlíka a vody v molárnom pomere 1 : 1 až 2 : 1 až 6, za prítomnosti kyseliny sírovej a inhibítora polymerizácie, vyznačujúci sa tým, že k reakčnej zmesi sa pridá hydrofóbne extrakčné rozpúšťadlo v 0,5 až 3-násobnom objemovom množstve k vlastnej reakčnej zmesi, vybrané z parafínických uhľovodíkov so 6 až 12 atómami uhlíka, s výhodou ich destilačný rez a/alebo z aromatických uhľovodíkov so 6 až 12 atómami uhlíka, s výhodou benzínu z pyrolýzy a ich destilačné rez a estery dikarbónovej kyseliny s teplotou varu aspoň o 10 °C vyššou ako má vznikajúci ester kyseliny metakrylovej, pričom sústava sa mieša bez vzájomného prelínania oboch fáz a teplota organickej fázy sa udržiava pri hodnote 70 až 110 °C a teplota vodnej fázy pri hodnote 80 až 150 °C a jednotlivé fázy sa kontinuálne odvádzajú.
2. Zariadenie pre uskutočňovanie postupu podľa bodu 1, tvorené reaktorom alebo kaskádou reaktorov sériovo zapojených ako aj príslušnými armatúrami a meracími a regulačnými prístrojmi, vyznačujúce sa tým, že pozostáva z 1 až 6 reaktorov s pomerom priemeru k výške 0,12 až 0,32, každý reaktor je opatrený miešadlom s 5 až 10 lopatkami umiestnenými nad sebou, pričom z jednotlivých reaktorov sú nad úrovňou fázového rozhrania situované vývedy organickej fázy a pod úrovňou fázového rozhrania sú situované vývedy vodnej fázy.