

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 24.III.1967 (P 119 669)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 16.II.1970

Kl. 12 o, 21

MKP C 07 c

UKD

CZYTELNICIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Współtwórcy wynalazku: Romuald Truszczyński, Józef Grzegorzewicz,
Eugeniusz Motysia, Jan Kalinowski, Stanisław Cichoń, Ignacy Jezierski, Franciszek
Główczyk, Antoni Momot

Właściciel patentu: Zakłady Chemiczne „Oświęcim”, Oświęcim (Polska)

Sposób otrzymywania metakrylanu metylu

¹ Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania metodą ciągłą metakrylanu metylu z siarczanu amidu kwasu metakrylowego metanolu i wody.

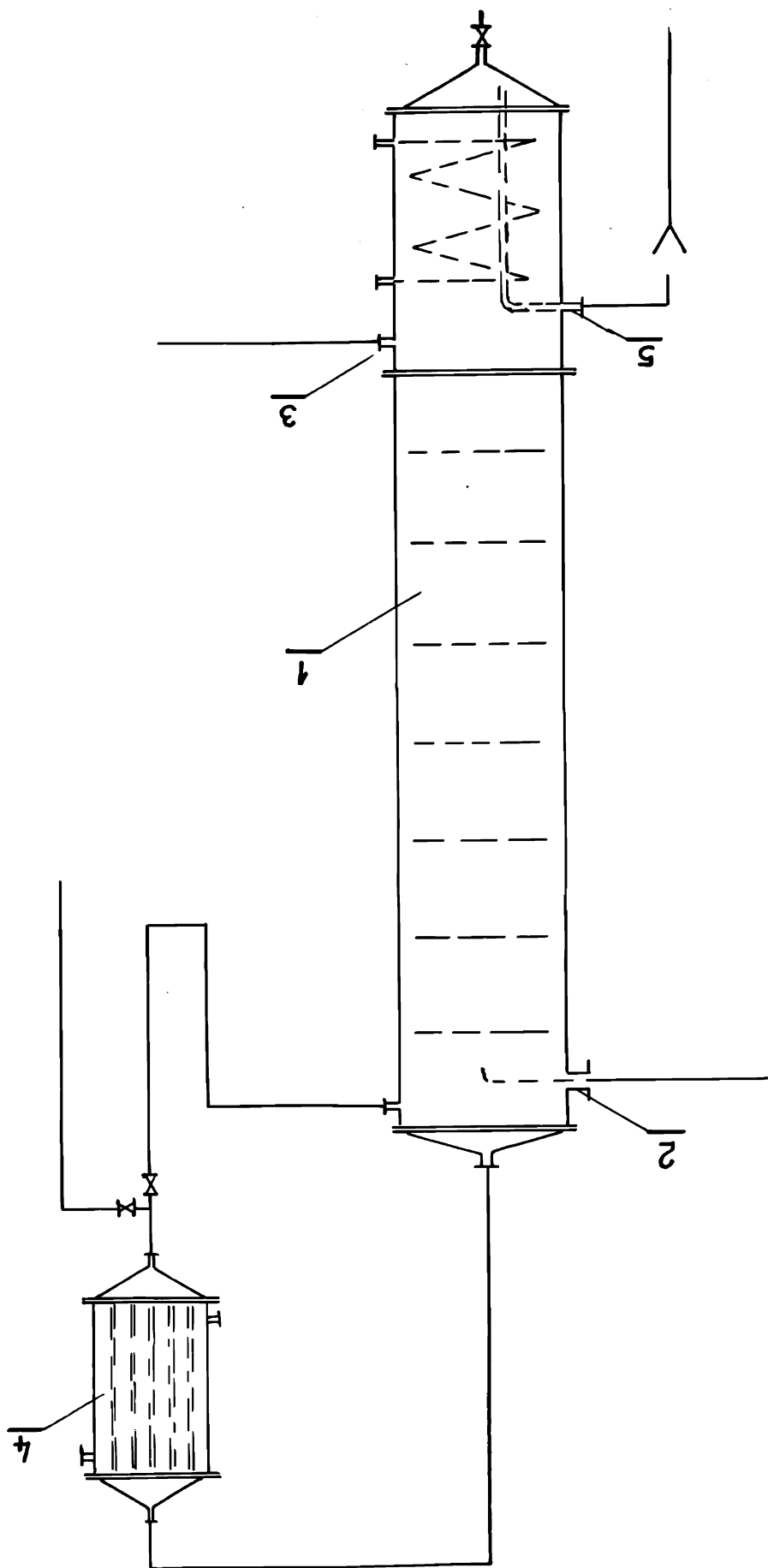
Powszechnie stosowaną metodą otrzymywania metakrylanu metylu jest działanie na cyjanohydrynę acetonową stężonym kwasem siarkowym, w wyniku czego otrzymuje się mieszaninę siarczanu amidu kwasu metakrylowego i kwasu siarkowego. Siarczan amidu kwasu metakrylowego zmydla się wodą do kwasu metakrylowego i jednocześnie estryfikuje metanolem do metakrylanu metylu. Powstały metakrylan oddziela się od pozostałych produktów reakcji przez oddestylowanie.

Znany jest sposób prowadzenia zmydlenia, estryfikacji i destylacji w jednym aparacie, do którego w sposób ciągły doprowadza się surowce potrzebne do prowadzenia reakcji i z którego w sposób ciągły odprowadza się w postaci par produkt reakcji i nieprzeszeregowane surowce oraz, w postaci ługów poreakcyjnych, mieszaninę siarczanu amonu i kwasu siarkowego. W aparacie utrzymuje się temperaturę od 95°C do 100°C. Pary opuszczające aparat składają się w 85 procentach z metanolu i w 15 procentach z metakrylanu metylu. Po skropleniu produkt rozdziela się na kolumnie destylacyjnej na wrzącą w temperaturze od 64–66°C mieszaninę metanolu i metakrylanu metylu, zawierającą do aparatu, w którym prowadzi się zmydlenie, estryfikację i destylację oraz wrzącą w

² temperaturze od 80 do 92°C kierowaną do dalszej przeróbki w drodze ekstrakcji i destylacji, mieszaninę metakrylanu metylu i wody. W procesie następuje samorzutna polimeryzacja pośrednich produktów reakcji. W wyniku tej reakcji powstają w aparatach żywicowate substancje, utrudniające prowadzenie procesu. W celu częściowego ograniczenia polimeryzacji pośrednich produktów reakcji, dodaje się hydrochinonu lub innych substancji zawierających wielowodorotlenowe fenole.

⁵ Główna niedogodność opisaney metody to konieczność dalszego zateżenia w drodze destylacji 15 procentowej mieszaniny metakrylanu metylu, opuszczającej w postaci par aparat reakcyjny. Powoduje to konieczność dodatkowego zużycia pary grzejnej i wody chłodzącej, potrzebnych do odparowania i skroplenia metanolu. Zachodzi konieczność operowania dużymi objętościami skłonnnych do samorzutnej polimeryzacji pośrednich produktów reakcji. Stosowane w opisaney metodzie inhibitory polimeryzacji, posiadają ograniczone działanie i nie eliminują całkowicie samorzutnej polimeryzacji pośrednich produktów reakcji. Zawartość polimerów w ługach poreakcyjnych, dochodzi do 5%.

¹⁵ Aby uniknąć wyżej wspomnianych niedogodności, według wynalazku proces zmydlenia siarczanu amidu kwasu metakrylowego do kwasu metakrylowego i estryfikację powstałego kwasu metakrylowego do metakrylanu metylu prowadzi się



metodą ciągłą w kolumnie półkowej wprowadzając siarczan amidu kwasu metakrylowego u góry do kolumny z półkami typu dzwonowego, u dołu do kolumny wprowadza się metanol i wodę, ogrzewa się dolną część kolumny i u góry odbiera się mieszaninę par złożoną głównie z metakrylanu metylu, metanolu i wody. Po skropleniu część mieszaniny metakrylanu metylu metanolu i wody zawraca się do kolumny jako orosienie. U dołu kolumny odbiera się roztwór wodny kwasu siarkowego i siarczanu amonowego. Proces prowadzi się w obecności soli żelazowych lub żelaza metalicznego.

Proces prowadzi się w półkowej przedstawionej na schemacie w przekroju pionowym Fig. 1. Kolumna 1 jest z ołowiu lub innego kwasoodpornego materiału. Każda z półek wyposażona jest w spływ cieczy z półki wyższej na półkę niższą. Wysokość przegród przelewowych i ilość półek dobiera się tak, ażeby czas przebywania w półce cieczy w przeliczeniu na doprowadzoną mieszaninę siarczanu amidu kwasu metakrylowego i kwasu siarkowego wynosił od 5 minut do 180 minut. Siarczan amido kwasu metakrylowego wprowadza się króćcem 2, od dołu kolumny 1 wprowadza się króćcem 3 metanol i wodę. Metanol i wodę wprowadza się w postaci cieczy lub pary. Dolna część kolumny — ogrzewana jest przeponowo parą wysokoprężną lub innym czynnikiem grzejącym. Temperatura dolnej części kolumny 1 powinna wynosić 120 do 130°C, a temperatura szczytu od 70 do 76°C. Pary opuszczające szczyt kolumny skrapla się w chłodnicach rurowych 4. Część skroplin zawraca się na szczyt kolumny jako orosienie, pozostała ilość skroplin o składzie: 60—65% metakrylanu metylu, 20—25% metanolu, 10—15% wody, poniżej 0,1% kwasu metakrylowego i 1—2% alfa-oksyzomaślanianu metylu kieruje się do dalszego oczyszczania w drodze ekstrakcji i rektyfikacji w celu otrzymania metakrylanu metylu o stężeniu powyżej 99,5%. Produkt reakcji opuszczający szczyt kolumny 1 z uwagi na niską zawartość kwasu metakrylowego nie poddaje się ekstrakcji ługiem przed dalszą przeróbką. Z dołu kolumny 1 króćcem 5 odprowadza się mieszaninę: kwasu siarkowego, siarczanu amonu i wody do ewentualnej dalszej przeróbki. Samorzutną polimeryzację produktów pośrednich w urządzeniach produkcyjnych powoduje powstający w reakcji amidacji dwutlenek siarki. Aby uniknąć polimeryzacji metakrylanu metylu inicjowanej dwutlenkiem siarki, należy w kolumnie 1 utrzymywać środowisko redukcyjne przez wprowadzenie na szczyt kolumny 1 związków żelazowych i/lub granulowanego żelaza. Żelazo lub jego związki rozpuszczają się w kwaśnym ośrodku i zabezpieczają związki metakrylowe przed polimeryzacją.

Przykład. Do kolumny 1 jak pokazano na rysunku o średnicy 80 mm, wyposażonej w dwadzieścia półek typu dzwonowego, króćcem 2, wpro-

wadza się na piątą półkę licząc od góry, mieszaninę składającą się z siarczanu amidu kwasu metakrylowego (64%) i kwasu siarkowego (35,4%) w ilości 550 gramów/godzinę. Temperatura mieszaniny wynosi 60 do 80°C. Objętość mieszaniny 290 ml/godzinę. Do dolnej części kolumny 1 ogrzewanej do temperatury 130°C, króćcem 3 doprowadza się wodę w ilości 120 gramów/godzinę. Na szczyt kolumny 1 króćcem 2 wprowadza się w postaci 10%-owego wodnego roztworu siarczanu żelazawy w ilości 25 gramów/godzinę. Czas przebywania reagentów w kolumnie w przeliczeniu na wprowadzoną mieszaninę siarczanu amidu kwasu metakrylowego i kwasu siarkowego wynosi 115 minut. Pary opuszczające kolumnę 1 wchodzą rurociągiem do chłodnicy 4, gdzie ulegają skropleniu. Część skroplin kieruje się do kolumny jako orosienie, a druga część odbiera się jako produkt syntezy. Stosunek orosienia do produktu syntezy wynosi jak 1 do 1. Skład destylatu: metakrylanu metylu 63%, metanolu 20%, wody 15,8%, alfa-oksyzomaślanianu metylu 1,2%. Wydajność syntezy wynosi 78% licząc przereagowanie wprowadzonego amidu kwasu metakrylowego na metakrylan metylu.

Produkt otrzymany sposobem według wynalazku wykazuje dużą odporność na polimeryzację i nie ulega zemulgowaniu po zmieszaniu z wodą, a wydajność procesu w porównaniu do metod zwykłych jest wyższa o około 10%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania metakrylanu metylu z mieszaniny siarczanu amidu kwasu metakrylowego i kwasu siarkowego metodą ciągłą przez działanie na tę mieszaninę wodą i metanolem w obecności inhibitorów polimeryzacji, **znamienny tym**, że mieszaninę kwasu siarkowego i siarczanu amidu kwasu metakrylowego oraz związki żelazowe i/lub rozdrobnione żelazo metaliczne wprowadza się u góry kolumny z półkami typu dzwonowego, u dołu do kolumny wprowadza się metanol i wodę, ogrzewa się dolną część kolumny i góry kolumny odbiera się mieszaninę par złożoną głównie z metakrylanu metylu, metanolu i wody, mieszaninę ta skrapla się i część jej zawraca się do kolumny jako orosienie, zaś u dołu kolumny odbiera się roztwór wodny kwasu siarkowego i siarczanu amonowego, zawierający związki żelaza.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się sole żelazawe kwasów: siarkowego, azotowego, solnego i/lub żelazo metaliczne w ilości od 0,05 do 10 g na jeden kilogram mieszaniny kwasu siarkowego i siarczanu amidu kwasu metakrylowego.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że temperaturę szczytu kolumny utrzymuje się na poziomie od 70 do 76°C, a temperaturę dołu kolumny na poziomie od 125 do 145°C.