



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

229851

(11) (B1)

(22) Prihlášené 18 11 81
(21) (PV 8460-81)

(51) Int. Cl.³
C 09 K 15/02
C 09 K 15/26
C 07 C 69/54

(40) Zverejnené 30 07 82

(45) Vydané 15 04 86

(75)
Autor vynálezu

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

(54) Spôsob obmedzenia polymerizácie a rozkladu vstupných surovín

Systém inhibície polymerizácie nenasý-
tených zlúčenín pri výrobe metylmetakrylá-
tu z acetonkyanhydrínu a kyseliny sírovej.
Dávkovanie inhibičného systému sa uskutoč-
ňuje v časti zmiešavania acetonkyanhydrínu
s kyselinou sírovou pri teplote 80 až 90
stupnov Celzia.

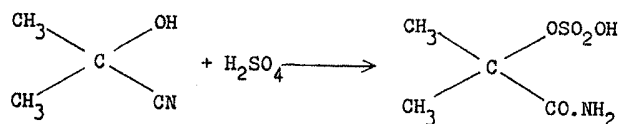
Inhibičná zmes, síran meďnatý a fenotia-
zín, sa dávkuje v práškovej forme. Inhibí-
tor možno použiť aj pre syntézu akrylátov
z akrylonitrilu.

Vynález rieši spôsob obmedzenia polymerizácie a rozkladu vstupných surovín pri výrobe esterov kyseliny metakrylovej a akrylovej.

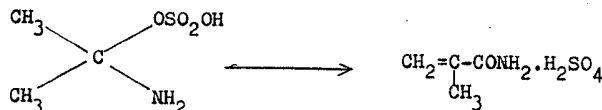
Pre inhibovanie polymerizácie, ktorá je v procese výroby esterov kyseliny metakrylovej a akrylovej nežiadúca, sa popisuje celá rada inhibítorov. Cieľom použitia inhibítorov je zníženie strát konečného produktu, t. j. zvýšenie výťažku a tým aj vyšší celkový zisk. Ďalší dôvod pre dobré inhibovanie jednotlivých uzlov procesu sú prevádzkové dôvody. Pri nevhodnom inhibovaní procesu výroby dochádza k upchávaniu potrubí, k usadzovaniu polymérov na stenách reakčných nádob a tým v konečnom dôsledku k zníženiu doby medzi jednotlivými zarážkami a v neposlednej rade k zhoršeniu prestupu tepla a tým k energetickým stratám. Pri inhibovaní je dôležitá podmienka rozpustnosť inhibítora v danom prostredí. Tak pri výrobe esterov kyseliny metakrylovej a akrylovej sa používajú dva druhy inhibítorov, ktoré možno rozdeliť na anorganické a organické.

Organické inhibítory často používané sú napr. hydrochinón, substituované fenoly, fenotiazín a jeho deriváty, ako aj ďalšie typy, napr. metylénová modrá. Obecne možno inhibítor považovať za látku, ktorá môže viazať, blokovať radikál alebo komplex, ktorý môže potencionalne iniciovať vznik radikálu z molekuly nenasýtenej väzby a ďalej propagáciou a termináciou tvoriť nežiadúci polymér.

Z inhibítorov anorganického typu sa popisujú dvojchrómany, manganistan draselný, síran meďnatý, síran železnatý. Tieto inhibítory sa obvyčajne rozpúšťajú vo východiskových látkach pre syntézu. Tak napr. pri syntéze metylmetakrylátu v prvej fáze reaguje acetónkvanhydrín s koncentrovanou kyselinou sírovou (98 až 100 % hmot.) v optimálnom molárnom pomere 1:1,5. Touto reakciou vzniká pri nižšej teplote (60 až 90 °C) najskôr síran amidu kyseliny 2-hydroxyizomaslovej



a pri zvýšenej teplote (do 130 °C) vzniká metakrylamidsulfát:



Neinhibovaná prvá fáza môže rovnako viesť k stratám, napr. rozkladom acetónkvanhydrínu. Rozpúšťanie niektorých solí v koncentrovanej kyseline sírovej za chladu je však problematické. Je potrebné zabezpečiť zvláštne nádoby opatrené miešadlami. V zimných mesiacoch za nízkych teplôt vplyvom zníženia rozpustnosti môže vzniknúť použitím tohto spôsobu aplikácie inhibítora značné problémy. Určité problémy s bezpečnosťou práce predstavuje aj predbežné rozpúšťanie inhibítorov v zásobníkoch obsahujúcich acetónkvanhydrín.

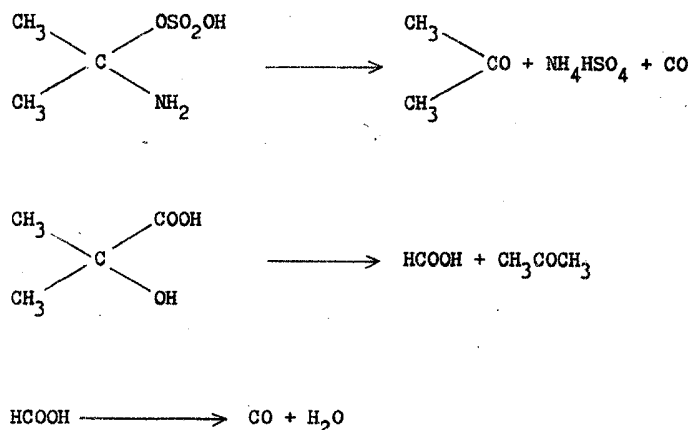
V ďalšej fáze procesu pri reakcii metakrylamidsulfátu s metanolom a vodou vzniká metylmetakrylát a pri izolácii sa pracuje s hydrofóbnou a hydrofilnou fázou. Tu je žiadúca tak inhibícia vodnej ako aj organickej fázy. Najčastejšie sa v praxi inhibuje organická fáza inhibítormi, ktoré sú v nej rozpustné.

Tento vynález využíva niektoré doterajšie poznatky pokiaľ ide o východiskové suroviny, navyše využíva namerané poznatky.

Podľa tohto vynálezu spôsob obmedzenia polymerizácie a rozkladu vstupných surovín pri výrobe esterov kyseliny metakrylovej a akrylovej sa uskutočňuje tak, že do zmiešavacej fázy vstupných surovín pri teplote 60 až 90 °C sa pridáva zmesný inhibítor síran meďnatý a fenotiazín s obsahom 30 až 70 % hmot. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, s výhodou 50 % hmot. a v množstve 0,05 až 0,5 % hmot. na vstupujúci nitril.

Veľmi výhodné je dávkovať zmes fenotiazínu a síranu meďnatého vo forme prášku do prvej fázy do zmiešavacej nádoby kyseliny sírovej a nitrilu pri teplote 50 až 90 °C.

Podľa meraní, aplikáciou tohto systému je možné obmedziť popri polymerizáciach priebeh následných a nežiadúcich vedľajších reakcií.



V kontinuálnom chode syntézy sa prášková zmes dávkuje do cirkulačného okruhu, ktorý zabezpečuje zmiešavanie 98 až 100 % kyseliny sírovej s acetónkyanhydrínom.

Tento postup má niekoľko výhod oproti bežne používaným systémom inhibície v tom, že je zachytená celá škála inhibície hydrofilných aj hydrofóbných fáz. Systém zamedzuje tiež rozkladu acetónkyanhydrínu na kyslíčnik uhoľnatý, čím sa znižujú výťažky. Znižuje sa tiež polymerizácia vo vodných fázach v izolačnej časti syntézy. Pre izolačnú časť sa nevylučuje použitie ďalších inhibítorov.

Aplikácia tohto systému inhibície polymerizácie a rozkladu je jednoduchá. Dávkovacím zariadením pre práškové alebo zrnité materiály sa dávkuje predpísané množstvo do zmiešavacej časti syntézy metylmetakrylátu do zmesi kyseliny sírovej a acetónkyanhydrínu pri teplote 50 až 90 °C. Pri tejto teplote v časti s vyšším Reynoldsovým číslom dochádza k rýchlemu rozpusteniu dávkovanej zmesi a k okamžitému funkčnému pôsobeniu, ktoré sa najskôr, za prítomnosti nitrilu, napr. acetónkyanhydrínu, prejavuje potlačením jeho rozkladu hlavne vplyvom anorganickej časti systému, síranu meďnatého, ktorý pôsobí aj v ďalšej fáze a po vzniku nenasýtených produktov sa uplatňuje výraznejšie fenotiazín. Obidve zložky systému sa pri svojom pôsobení dopĺňajú.

Pr í k l a d 1

Tento príklad popisuje syntézu butylakrylátu z akrylonitrilu. Do reakčnej nádoby o objemu 1 000 cm³ sa nasadí 598 g 100 % kyseliny sírovej a 94 g vody. Za stáleho miešania sa pridáva 159 g akrylonitrilu tak, aby sa teplota pohybovala pri 100 až 110 °C. Po pridaní akrylonitrilu sa dávkuje zmes 0,16 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a 0,16 g fenotiazínu, čo predstavuje 0,2 % hmot. akrylonitrilu. Ďalej sa do reakčnej zmesi nadávkuje 150 g n-butanolu z celkového-

ho množstva 445 g o koncentrácii 95 % hmot. Zvyšok butanolu sa pridáva postupne pri teplote 120 až 140 °C. Odchádzajúce pary sa kondenzujú a zachytávajú v predlohe. Výťažok butylakrylátu je 81 % hmot. Nepozorovala sa tvorba polyméru.

Pr í k l a d 2

Tento príklad popisuje inhibovaný syntézu metylmetakrylátu.

Do reakčnej nádoby o objeme 1 000 cm³ sa nasadí 500 g 100 % kyseliny sírovej a za miešania sa pridáva 255 g acetónkyanhydrínu tak, aby teplota nevystúpila nad 85 °C. Ďalej sa pridáva 0,51 g inhibítora skladajúceho sa zo 70 % hmot. síranu meďnatého a 30 % fenotiazínu. Teplota reakčnej zmesi sa zvýši za miešania na 130 °C a udržiava sa pri tejto teplote 30 minút. Po zvýšení teploty na 70 °C sa pridá za oddestilovania produktu 154 g metanolu a 216 g vody. Destilovanie zmesi sa preruší pri teplote zmesi 130 °C. Získa sa metylmetakrylát o výťažku 92 %. Nepozoruje sa tvorba polymérnych úsad.

Pr í k l a d 3

Do miešacieho reaktoru kontinuálnej linky pre výrobu metylmetakrylátu sa dávkuje 440 kilogramov/h acetónkyanhydrínu a 828 kg/h 100 %-nej kyseliny sírovej. Chladiacim okruhom cez chladiaci výmenník je teplota zmesi udržiavaná na 85 °C. Kontinuálnym dávkovačom do tohto chladiaceho okruhu zmiešavacieho reaktora sa dávkuje 0,9 kg/h práškoveho zmesného inhibítora síranu meďnatého a fenotiazínu s obsahom 50 % hmot. CuSO₄ · 5 H₂O. Reakčná zmes prechádza štyrmi výmenníkmi, kde sa jej teplota zvyšuje postupne až na 130 °C počas 30 minút. V ďalšom výmenníku sa ochladí na 90 °C a prechádza do trojčlennej esterifikačnej kaskády (každý člen o objeme 2,5 m³), kde sa dávkuje 301 kg/h metanolu a 540 kg/h pracích vôd, ktoré obsahujú 16 až 20 % hmot. metanolu a okolo 80 % vody. V metanolicom roztoku sa dávkuje 0,6 kg/h fenotiazínu. Z druhého a tretieho člena kaskády sa odvádzajú pary, ktoré po kondenzácii sú ďalej spracovávané ako surový metylmetakrylát. Z tretieho kotla kaskády odchádzajú kyslé síranové lúhy, ktoré neobsahujú polymérne látky. Výťažok metylmetakrylátu sa pohybuje v rozmedzí 80 až 81,5 % hmot. na acetónkyanhydrín.

Pr í k l a d 4

Postupuje sa podľa príkladu 3, s tým rozdielom, že do zmiešavacieho reaktora sa dávkuje 1,5 kg zmesného práškoveho inhibítora, ktorý obsahuje 30 % hmot. CuSO₄ · 5 H₂O. Druhú zložku zmesného inhibítora (fenotiazín) nie je potrebné dávkovať v esterifikačnej časti vo forme metanolickeho roztoku.

Pr í k l a d 5

Do aparatury ako v príklade 1 sa nasadí 500 g 100 %-nej kyseliny sírovej. Ďalej sa pridá za stáleho miešania 255 g acetónkyanhydrínu tak, aby teplota nevystúpila nad 85 °C. Nepridá sa žiadny inhibítor. Reakčná zmes sa zahrieva za miešania 30 minút pri teplote 130 až 135 °C. Ďalej sa ochladí na 70 °C. Potom za súčasného oddestilovania produktu sa pridá 153,4 g metanolu a 216 g vody. Destilácia sa zastaví až po dosiahnutí 130 °C v reakčnej zmesi. Oproti príkladu 3 sa získa metylmetakrylát s 85 %-ným výťažkom, na miešadle a v banke sa objaví nežiadúci polymér. Na rozdiel od príkladu 3 sa v odplyne počas amidácie stanoví 0,5 až 1 % objemové kysličníka uhoľnatého.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob obmedzenia polymerizácie a rozkladu vstupných surovín pri výrobe esterov kyseliny metakrylovej a akrylovej, vyznačujúci sa tým, že do zmiešavacej fázy vstupných surovín pri teplote 60 až 90 °C sa pridáva zmesný inhibítor síran meďnatý a fenotiazín s obsahom 30 až 70 % hmot. pentahydrátu síranu meďnatého, s výhodou 50 % hmot. a v množstve 0,05 až 0,5 % hmot. na vstupujúci nitril.