



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

203775
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 27. 04. 79
(21) (PV 2941-79)

(40) Zveřejněno 30. 06. 80

(45) Vydáno 15. 06. 83

(51) Int. Cl.³
C 07 C 69/54
C 07 C 67/02

(75)

Autor vynálezu

BERÁNEK JAN ing. a PAŘÍZEK RUDOLF ing., PARDUBICE

(54) Způsob přípravy 2-ethylhexylakrylátu reesterifikací etylakrylátu

1

Vynález se týká způsobu přípravy 2-ethylhexylesteru kyseliny akrylové reesterifikací etylakrylátu v přítomnosti kyselých katalyzátorů.

Příprava 2-ethylhexylakrylátu reesterifikací etylakrylátu 2-ethylhexanolem v přítomnosti kyselých katalyzátorů se obvykle provádí v přebytku etylakrylátu, který však podle praktických zkušeností uvažujících kromě požadavků na vysoký stupeň konverze rovněž ekonomické náklady na spojené s recyklací přebytečného etylakrylátu nepřevyšuje hodnotu molárního poměru 2 až 3:1 [viz například Rehberg C. E., Fischer C. H.: J. Am. Chem. Soc., 66, 1203 a L723 (1943), pat. brit. 960 005, pat. brit. 976 304]. Etylakrylát je účasten v reakční směsi nejen jako reakční komponenta, ale zároveň slouží k odstraňování při reakci se uvolňujícího etanolu destilací ve formě binární azeotropické směsi etanol-ethylakrylát pokud není použito jiného pomocného rozpouštědla. Kromě toho působí také příznivě na snížení bodu varu při reakci. Probíhá-li reesterifikace při vyšších teplotách, může v reakční směsi docházet větší či menší měrou k polymeraci etylakrylátu. Zapolymerování za řízení pak znamená jeho nákladné rozebrání a čištění. I menší obsah polymerů však vede ke značným obtížím a ztrátám surovin a produktu

2

při následném vypírání kyselého katalyzátoru vodou v důsledku tvorby houževnatých emulzí. Vyšší reakční teplota a menší přebytek etylakrylátu jsou rovněž příznivé pro průběh vedlejších adičních reakcí zejména adice 2-ethylhexanolu na etylakrylát a vznikající 2-ethylhexylakrylát, které mohou významnou měrou snižovat výtěžky vlastní reesterifikace. Při menším přebytku etylakrylátu ve směsi mohou při vyšší koncentraci 2-ethylhexanolu za přítomnosti kyselého katalyzátoru probíhat také vedlejší dehydratační reakce za tvorby 2-ethylhexenu a di-2-ethylhexyléteru, které jsou rovněž podporovány zvýšenou teplotou.

Dostatečný molární přebytek etylakrylátu vůči 2-ethylhexanolu je významný nejen jak již bylo výše uvedeno pro počáteční průběh reesterifikace, ale také pro dosažení co nejvyšší konverze 2-ethylhexanolu na závěr reakce. Obsah etylakrylátu se v reakční směsi snižuje nejen úbytkem vlastní reakce, ale také destilací ve formě binární směsi s etanolem, pokud není k odstranění etanolu použito pomocného rozpouštědla, a na tuto okolnost je nutné při volbě přebytku etylakrylátu pamatovat.

Naopak velký přebytek etylakrylátu, který se musí ze směsi po skončení reakce izolovat rektifikací a recyklovat, snižuje vý-

konnost reaktoru a separačního zařízení a zvyšuje pořizovací náklady na zařízení a spotřebu energií při výrobě. Kromě toho destiluje při reesterifikaci směs s vysokým obsahem etylakrylátu a průtok etylakrylátu kolonou se ještě zvyšuje v důsledku vyšších požadavků na účinnost rektifikace, což vede ke zvýšenému riziku polymerace etylakrylátu na styku s velkým povrchem výplně kolony.

Uvedené potíže řeší postup přípravy 2-ethylhexylakrylátu reesterifikací etylakrylátu 2-ethylhexanolem podle tohoto vynálezu vzájemným působením složek v přítomnosti kyselých katalyzátorů za zvýšené teploty a současného oddestilovávání uvolňujícího se etanolu ve směsi s přebytečným etylakrylátem, spočívající v tom, že do výchozí směsi sestávající se v podstatě z etylakrylátu, katalyzátoru a části zpracovávaného 2-ethylhexanolu, představující nejvýše 80 % z celkového zpracovávaného množství, se postupně v průběhu reakce přidává zbývající část 2-ethylhexanolu.

Nově bylo nalezeno, že předloží-li se na počátku reesterifikace jen menší část z celkového množství pro provedení reakce uvažovaného 2-ethylhexanolu a zbytek se postupně přidává, je možné pracovat po převážnou část reakční doby s podstatně vyšším okamžitým molárním přebytkem etylakrylátu než podle jiných známých postupů. Přitom celková rychlost a doba reesterifikace zůstane v podstatě nezměněna. Při postupném přidávání zbylého množství 2-ethylhexanolu do reakční směsi, tak jak probíhá reakce se udržuje trvale nízká koncentrace 2-ethylhexanolu, čímž se snižuje bod varu směsi a příznivě omezuje průběh zmíněných vedlejších reakcí. Se vzrůstem molárního poměru etylakrylátu a 2-ethylhexylalkoholu v určitém rozsahu nejen nedochází v důsledku zvláštní povahy katalytického účinku kyselých katalyzátorů v daném systému k poklesu reakční rychlosti, ale tato se naopak příznivě zvyšuje. Teprve při značně vysoké hodnotě molárního poměru se projevuje absolutní pokles koncentrace 2-ethylhexanolu ve směsi i poklesem reakční rychlosti. Takto bylo zjištěno, že pro průmyslové provedení již není výhodné zvyšovat počáteční molární poměr nad hodnotu 25:1, což při úhrnném molárním poměru složek 2,5:1 odpovídá ve smyslu tohoto vynálezu tomu, že by se předložilo méně než 10 % z celkového množství 2-ethylhexanolu a zbytek se vpravil do reakční směsi postupně v průběhu reakce.

Provedení reesterifikace ztrácí rovněž většinu výhod postupu podle tohoto vynálezu, dává-li se do reakční směsi méně než 20 % z celkového pro provedení reesterifikace uvažovaného množství 2-ethylhexanolu, tzn. předloží-li se do reaktoru na počátku více než 80 % z celkového množství.

Rychlost dávkování zbylého 2-ethylhexanolu je vhodné udržovat na takové výši, aby čerstvý 2-ethylhexanol právě nahrazoval zrea-

govaný. S využitím poznatku, že ve značném rozmezí průběhu reakce závisí celková reakční rychlost reesterifikace jen málo na koncentraci 2-ethylhexanolu, je tak možné nadávkovat zbylý 2-ethylhexanol do reakční směsi stálou rychlostí, přičemž doba dávkování, je při tomto postupu dána výchozí koncentrací alkoholu a odpovídá zhruba době, v níž by byla dosažena táž koncentrace 2-ethylhexanolu, kdyby byl všechn předložen již na počátku reesterifikace. Je ovšem možné, i když méně výhodné, volit odlišnou rychlost dávkování 2-ethylhexanolu. V zásadě je výhodné skončit dávkování alkoholu do reakční směsi zhruba po dosažení 90 % konverze, protože tehdy je již reakční rychlost příliš nízká a dále rychle klesá a doba reakce by se prodlužovala. Dávkování za takových podmínek by bylo i technicky málo výhodné.

Je zřejmé, že předností postupu podle vynálezu je také možnost zvýšení výrobní kapacity zařízení právě o objem 2-ethylhexanolu, který je dávkován do reakční směsi postupně. Při molárním poměru výchozích složek 2,5:1 a při předložení 10 % alkoholu do směsi by se jednalo o zvýšení kapacity přibližně o 23 %.

K dalším výhodám způsobu přípravy 2-ethylhexylakrylátu podle tohoto vynálezu patří to, že zbylý 2-ethylhexanol je možné vnášet do reakční směsi vzhledem k velkému rozdílu bodu varu binární směsi etanol-ethylakrylát a 2-ethylhexanolu jeho přiváděním do horní části rektifikační kolony nejlépe za běžné teploty a tím vyvodit nebo zvýšit zpětný tok při rektifikaci zmíněné binární směsi a dosáhnout tak vyšší účinnosti separace etanolu ze směsi.

Uvádění zbylého 2-ethylhexanolu do reakční směsi přes rektifikační kolonu je dále výhodné v tom, že 2-ethylhexanol jako málo těkává složka účinně chrání plochu výplně rektifikační kolony před stykem s etylakrylátem a významně tak snižuje riziko polymerace. Tento účinek se dále zesiluje tím, že se do uváděného 2-ethylhexanolu přidává inhibitor polymerace. Jako inhibitor polymerace lze nejspíše použít hydrochinon nebo monometyléter, ale i řadu dalších sloučenin jak jsou uvedeny například v čs. patentu 163 428, v množství 0,001 — 0,5 % hmot.

Jako katalyzátor se užívá kyselina sírová, p-toluensulfonová, etansulfonová a podobné kyselé katalyzátory v množstvích 0,1 — 5 % hmot., obvykle 0,5 — 1,5 % hmot., vztaženo na celkovou hmotnost zpracovávaných surovin.

Reesterifikace se obvykle provádí při atmosférickém tlaku, s výhodou je však možné postupovat tak, že teplota během reesterifikace nepřekročí 115 °C a udržuje se podle potřeby v daných mezích s výhodou po větší část reakční doby na teplotě nižší než 100 °C podle potřeby s využitím sníženého tlaku.

2-ethylhexylakrylát je čirá, slabě žlutá až

bezbarvá kapalina, která se dále zpracovává polymerací na rozpouštědlové nebo disperzní pryskyřice s významným uplatněním ve stavebním, textilním a spotřebním průmyslu.

Příklad

Reakční zařízení se sestávalo z baňky objemu 1,5 litru opatřené míchadlem, teploměrem, hrdlem pro dávkování surovin a rektifikační kolonou průměru 40 mm, do výšky 600 mm plněnou Berlovými sedly velikosti 4 mm. Z hlavy kolony bylo možné odebírat destilát při zvoleném refluxním poměru. V dolní části byla opatřena zvláštním přívodem pro nastříkávání 2-etylhexanolu. Reakční baňka byla vyhřívána pomocí míchané olejové lázně.

Do baňky bylo předloženo 751 g etylakrylátu, 98 g 2-etylhexanolu, 8,7 g kyseliny sírové 98% a 0,8 g hydrochinonu. Po zahájení reesterifikace zahřátím směsi k bodu varu při tlaku 31,3 kPa a vyhřátí rektifikační kolony bylo do spodní části hlavy kolony postupně během 209 minut konstantní rychlostí 84 g/h uvedeno 293 g 2-etylhexanolu a z její horní části odebráno bez zpětného toku 236 g směsi etanol-ethylakrylát jako destilátu. Během dalších 75 minut byl odebírán destilát při refluxním poměru 2:1 bez nastříkávání 2-etylhexanolu. Reesterifikace byla ukončena po dosažení teploty bodu varu v baňce 114 °C. Podle analýzy směsi metodou plynové chromatografie činila celková konverze 2-etylhexanolu 98,5 % a výtěžek 2-ethylakrylátu 95,5 % molárních.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy 2-ethylhexylakrylátu reesterifikací etylakrylátu 2-etylhexanolem vzájemným působením složek v přítomnosti kyselých katalyzátorů za zvýšené teploty a současného oddestilovávání uvolňujícího se etanolu ve směsi s přebytečným etylakrylátem, vyznačený tím, že do výchozí směsi, sestávající v podstatě z etylakrylátu katalyzátoru a části zpracovávaného 2-etylhexanolu, představující nejvýše 80 % celkového zpracovávaného množství, se postupně v

průběhu reakce přidává zbývající část 2-etylhexanolu.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že do reakce postupně vnášena zbývající část 2-etylhexanolu se využívá pro vyvození nebo zvýšení zpětného toku při destilaci a tím dosažení vyšší účinnosti separace etanolu ze směsi.

3. Způsob podle bodů 1 až 2 vyznačený tím, že vnášena zbývající část alkoholu obsahuje inhibitor polymerace.