



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

236 998

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 09 09 83

(21) PV 6555-83

(51) Int. Cl.

C 07 C 69/54

(40) Zverejnené 31 08 84

(45) Vydané 01 10 86

(75)

Autor vynálezu

LETZ ŠTEFAN ing., ŽILINA,

BALÁK JIŘÍ ing. CSc.,

POLIEVKA MILAN ing. CSc., PRIEVIDZA

(54)

Spôsob výroby metylmetakrylátu

Vynález popisuje spôsob výroby metylmetakrylátu, pri ktorom je východiskovou surovinou acetónkyanhydrin. Z neho pripravený metakrylamidsulfát sa esterifikuje v prvom stupni 1,5 až 2 mólmi metanolu, počítané na acetónkyanhydrin, v druhom stupni sa esterifikuje 0,05 až 1 mólm metanolu za kontinuálneho oddestilovania metylmetakrylátu. Ďalej sa esterifikačná zmes riedi vodou v hmotnostnom pomere 3 : 1 až 1 : 1 za vydestilovania metylmetakrylátu a metanolu, destilačný zvyšok sa neutralizuje plynným amoniakom, nechá sa uzrieť 16 až 24 h, pričom sa odstránenie vypádnutých polymery a roztok sa vedie na kryštalizáciu síranu amónneho.

Vynález sa týka spôsobu výroby metylmetakrylátu acetónkyanhydrínovým postupom.

Klasická výroba metylmetakrylátu acetónkyanhydrínovou technológiou má svoje veľké problémy v izolačnom stupni výroby a v následnom spracovaní odpadných síranových lúhov. Tieto problémy sú však závislé na spôsobe vedenia syntézy metylmetakrylátu, to znamená na režime amidácie a najmä esterifikácie.

Pri syntéze metylmetakrylátu za bežne používaných podmienok /mólové pomery základných surovín = acetónkyanhydrín : H_2SO_4 : metanol : voda = 1 : 1,6 až 1,3 : 1,6 : 4,0, teplota zmiešavania 80 až 90 °C, teplota amidácie 130 až 135 °C pri zdržnej dobe 20 až 30 minút, teplota esterifikácie 85 až 135 °C v jednotlivých reaktoroch/ vzniká vedľa metylmetakrylátu 1 až 5 % hmot. kyseliny metakrylovej ako vedľajšieho produktu. Kyselina metakrylová ako aktívny monomér /po jej neutralizácii metakrylan sodný/ sú zdrojom ťažkostí v podobe vzniku polymérov a oligomérov /s metakrylátom a nezreagovaným metakrylamidom/, ktoré zanášajú technologické zariadenie, znečisťujú odpadné síranové lúhy a znehodnocujú vyrábaný síran amónny, ktorý sa zo síranových lúhov získava.

Klasické technológie odstraňujú kyselinu metakrylovú rôznymi cestami, napr. neutralizáciou roztokom lúhu sodného a následnou extrakciou soli a metanolu, extrakčnou azeotropickou destiláciou, pri ktorej kyselina metakrylová odchádza na spodku rektifikačnej kolóny, ďalej sa používajú rôzne kombinované rektifikačné procesy po predchádzajúcej extrakcii metanolu. Všetky tieto procesy však nezabraňujú vzniku kyseliny metakrylovej a rie-

šia len jej odstránenie, pričom nároky na inhibíciu týchto izolačných procesov sú vysoké.

Pri potlačení tvorby kyseliny metakrylovej vyšším nadbytkom metanolu prípadne znížením nadbytku vody dochádza k nežiadúcemu naviazaniu nadbytku metanolu na voľnú kyselinu sírovú. Vzniknutý metylhydrogéneulfát odchádza so síranovými lúhmi, zväčšuje straty metanolu, pôsobí ako dobré rozpúšťadlo pre nežiadúce organické polyméry a pri nasledovnej neutralizácii s plyným amoniakom sa metanol uvoľňuje do ovzdušia, naproti tomu polyméry vypadávajú z roztoku a zanášajú technologické zariadenie.

Uvedené nedostatky odstraňuje spôsob výroby metylmetakrylátu podľa tohto vynálezu, ktorý sa uskutočňuje acetónkyanhydrínovým postupom za prítomnosti inhibítora tak, že metakrylamid-sulfát sa esterifikuje v prvom stupni 1,5 až 2 mólmí metanolu, počítané na vstupný acetónkyanhydrín, v druhom stupni sa esterifikuje 0,05 až 1 mólom metanolu, za kontinuálneho oddestilovávania surového metylmetakrylátu, potom sa esterifikačná zmes rieď vodou v hmotnostnom pomere esterifikačnej zmesi k vode 3 : 1 až 1 : 1 za vydestilovania metylmetakrylátu a metanolu, destilačný zvyšok sa neutralizuje plynným amoniakom, nechá sa uzrieť 16 až 24 h, pričom sa odstránia vypadnuté polyméry a vedie sa na kryštalizáciu síranu amónneho.

Výhodou uvedeného vynálezu je výroba metylmetakrylátu za vzniku minimálneho množstva kyseliny metakrylovej a tým zníženého množstva nežiadúcich polymérov pri súčasnom ekonomickom využití metanolu, ktorý sa v procese využíva v nadbytku. Ďalšou výhodou je skutočnosť, že sa odstránia ťažkosti so spracovaním síranových lúhov na síran amónny, vhodný pre poľnohospodárske účely.

Uvedený vynález rieši technologický postup výroby metylmetakrylátu z acetónkyanhydrínu, kde sa esterifikácia uskutočňuje pri režime, pri ktorom vzniká len veľmi málo kyseliny metakrylovej. Môže sa vypustiť neutralizácia roztokom hydroxidu sodného a síranové lúhy sú taktiež zbavené organických látok v takom rozsahu, že nedochádza k zanášaniu zariadenia a síran amónny vy-

hovuje pre poľnohospodárske účely. Esterifikácia sa robí dvojstup-
ňovo, keď pri ostatných nezmenených reakčných podmienkach sa po-
užije 1,5 až 2,5 mol. nadbytok metanolu vzhľadom na vstupný ace-
tónkyanhydrín. Po dvojhodinovom refluxe u diskontinuálneho pro-
cesu a po zabezpečení zdržnej doby 120 až 150 minút u kontinuál-
nych procesov sa zachytávajú pary do teploty 88 až 97 °C. Kon-
denzát, ktorým je surový metylmetakrylát, obsahuje len 0,2 až
0,7 % hmot. kyseliny metakrylovej, sa vedie na ďalšie spracova-
nie. Reakčná zmes sa v druhom stupni esterifikuje 0,05 až 1 mó-
lom metanolu na vstupný acetónkyanhydrín. Po zabezpečení zdrž-
nej doby 30 minút sa odoberajú pary o teplote 75 až 80 °C. Tento
podiel surového produktu sa vedie taktiež do izolačnej časti.
Pri esterifikácii sa nadbytok metanolu riadi obsahom kyseliny
metakrylovej v surovom metylmetakryláte. Izolačná časť nemusí
obsahovať neutralizáciu surového metylmetakrylátu, ale len ekstrak-
ciu metanolu technologickou vodou a rektifikáciu. Extrakčné vody
sa vracajú čiastočne do syntézy /v množstve, ktoré odpovedá mó-
lovému pomeru acetónkyanhydrínu k vode = 1 : 4/ a zvyšok ekstrak-
čných vôd sa vedie na metanolovú kolónu, kde sa regeneruje meta-
nol. Reakčná zmes z druhého esterifikačného stupňa sa riedi vo-
dou a vedie sa buď na stripovaciu kolónu /organické látky sa vy-
háňajú v kolóne vodnou parou/ alebo do ďalšieho reaktora, kde sa
vydestiluje zvyšok metylmetakrylátu a uvoľnený metanol. Podľa ob-
sahu metylmetakrylátu sa tento prúd vedie buď do izolačnej čas-
ti ako surový metylmetakrylát alebo pri nízkom obsahu metylmeta-
krylátu sa vedie na metanolovú kolónu, na ktorej sa regeneruje
metanol. Zo spodku stripovacej kolóny /z reaktora/ sa síranové
lúhy vedú na neutralizáciu plynným amoniakom. Neutralizované lú-
hy sa nechajú uzrieť v zásobníkoch o veľkom objeme, aby zdržná
doba síranových lúhov bola 16 až 24 h. Posledné zvyšky organic-
kých podielov vypadnú z roztoku a mechanicky sa odstránia. Roz-
tok ide ďalej na filtráciu, do odpariek a na kryštalizáciu síra-
nu amónneho.

Príklad 1

236 998

Do miešacieho reaktora kontinuálnej linky pre výrobu metylmetakrylátu sa dávkuje 440 kg/h acetonkyanhydrínu a 828 kg/h 100 %-nej H_2SO_4 . Chladiacim okruhom cez chladiaci výmenník je teplota reakčnej zmesi udržiavaná na $85^{\circ}C$. Kontinuálnym dávkovačom sa do tohoto chladiaceho okruhu zmešovacieho reaktora dávkuje 2 kg/hod práškoveho zmesného inhibítora napr. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ + fenotiazín v hmotovom pomere 1 : 3. Reakčná zmes prechádza štyrmi korobónovými výmenníkmi /amidačné reaktory/, kde sa jej teplota zvyšuje postupne na $130^{\circ}C$ počas 30 minút. V ďalšom výmenníku sa ochladí na $90^{\circ}C$ a prechádza do trojčlennej esterifikačnej kaskády /každý člen o objeme $2,5 m^3$ /, kde sa dávkuje 331 kg/hod /2,0 mól nadbytok metanolu na acetonkyanhydrín/ a 540 kg/hod pracích vôd, ktoré obsahujú 16 až 20 % hmot. metanolu a okolo 80 % hm. vody. Z druhého člena kaskády sa odoberajú pary o teplote $75-85^{\circ}C$, berú sa po kondenzácii, spracovávajú ako surový metylmetakrylát. Do druhého člena kaskády sa zároveň dávkuje 83 kg/hod /0,5 mólový nadbytok na vstupný acetonkyanhydrín/ metanolu. Z tretieho člena kaskády sa odoberajú pary o teplote $80-85^{\circ}C$, ktoré po kondenzácii tvoria ďalší podiel surového metylmetakrylátu o obsahu 0,2-0,7 % hmot. kyseliny metakrylovej. Obsah kyseliny metakrylovej sa reguluje nadbytkom metanolu dávkovaním do prvého a druhého člena kaskády. Reakčná zmes z tretieho člena kaskády sa vedie do štvrtého reaktora / $V = 2,5 m^3$ / a pridáva sa za varu zmesi, 500 kg/hod technologickej vody. Odchádzajúce pary obsahujú azeotrop metylmetakrylát - voda, metanol a ďalšie organické látky. Pri obsahu metylmetakrylátu nad 5 % hmot. sa frakcia vedie do izolačného stupňa spolu so surovým metylmetakrylátom. Pri nižšom obsahu metylmetakrylátu sa frakcia vedie spolu s extrakčnými vodami na metanolovú kolónu.

Reakčná zmes zo štvrtého reaktora sa vedie na neutralizáciu plynným čpavkom a na ďalšie spracovanie na síran amónny. V zásobníkoch po neutralizácii síranových lúhov je minimálne množstvo nežiadúcich polymérov. Výťažok metylmetakrylátu po extrakcii metanolu a rektifikácii je 80-83 % hmot. na acetonkyanhydrín.

Príklad 2

Do 1 l trojhrdlej banky vsádkuje sa postupne za miešania 95 g AKH a 165 g kyseliny sírovej, pričom teplota nesmie prekročiť 85°C. Po zmiešaní uvedených množstiev pridá sa 2 g inhibítora $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + fenotiazín v pomere 1 : 3. Potom sa reakčná zmes ohreje na 135°C na dobu 35 minút. Po uplynutí tejto doby sa reakčná zmes ochladí na 90°C. Keď sa dosiahne táto teplota pridá sa postupne 77 g vody a 90 g metanolu. Reakčná zmes sa refluxuje cca 2 hodiny, kým teplota pár nedosiahne 79°C. Po dosiahnutí tejto teploty sa zastaví vyhrievanie a vymení sa refluxný chladič za zostupný a pokračuje sa v zahrievaní, pričom sa destiluje surový metylmetakrylát do teploty pár 80°C. Po dosiahnutí tejto teploty pridá sa 10 g metanolu a refluxuje sa 0,5 hodín. Potom sa opätovne oddestilováva surový metylmetakrylát do teploty 85°C. Destilát sa zachytáva spoločne s prvým destilátom. Extrahuje sa dvakrát vodou v pomere 1 : 1 ku surovému esteru. Rafinát z obidvoch extrakcií sa spojí. Extrakt sa rektifikuje. Výťažok metylmetakrylátu počítaný na acetonkyanhydrín je 83 %.

Reakčná zmes sa preháňa vodnou parou potiaľ, kým sa nedosiahne teplota pár 99°C a kým z reakčnej zmesi nevypadne pevný, dobre filtrovateľný polymér. Destilát z prehánania vodnou parou sa spojí s rafinátom po extrakcii a rektifikuje sa tak, aby rezultoval 60 %-ný metanol, ktorý sa späť použije na esterifikáciu.

238 990

Reakčná zmes po vydestilovaní metylmetakrylátu a metanolu sa po neutralizácii s amoniakom a zahustení môže spracovať na kryštalický síran amónny. Pri zahusťovaní nasýteného roztoku nevypadávajú z neho čierne asfaltovité látky.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

236 998

Spôsob výroby metylmetakrylátu acetónkyanhydrínovým postupom za prítomnosti inhibítora polymerizácie, vyznačujúci sa tým, že metakrylamidsulfát sa esterifikuje v prvom stupni 1,5 až 2 mólmi metanolu, počítané na vstupný acetónkyanhydrín, v druhom stupni sa esterifikuje 0,05 až 1 móľom metanolu, za kontinuálneho oddestilovávania surového metylmetakrylátu, potom sa esterifikačná zmes riedi vodou v hmotnostnom pomere esterifikačnej zmesi k vode 3 : 1 až 1 : 1 za vydestilovania metylmetakrylátu a metanolu, destilačný zvyšok sa neutralizuje plynným amoniakom, nechá sa uzrieť 16 až 24 h, pričom sa odstránia vypadnuté polyméry a roztok sa vedie na kryštalizáciu síranu amónneho.