



УКРАЇНА

(19) UA (11) 6677 (13) C1

(51)5 C 07 C 69/54, C 07 C 57/065

ДЕРЖАВНЕ
ПАТЕНТНЕ
ВІДОМСТВООПИС ДО ПАТЕНТУ
НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ МЕТИЛАКРИЛАТУ

1

(20) 94301140, 11.05.93

(21) 4897517/04

(22) 29.12.90, SU

(46) 29.12.94. Бюл. № 8-І

(56) 1. Изрек О., Таика М. – "Акриловые полимеры", М., Химия, 1966, с.318.

2. Серегина А.И. – Химическая промышленность за рубежом, 1975, № 11, с.44–46.

3. Андреас Ф., Гуребе К. – Химия и технология пропилена, Л., Химия, 1973, с.148–162.

4. Патент ФРГ № 3143152, Мкл.⁵ C 07 C 57/05, опубл. 1983.

(71) Інститут загальної і неорганічної хімії ім. М.С.Курнакова АН СРСР, Бориславський філіал Державного науково-дослідного Інституту хлорної промисловості

(72) Ластов'як Ярослав Володимирович (UA), Гладій Сергій Любомирович (UA), Пасічник Петро Іванович (UA), Старчевський Михайло Казимирович (UA), Паздерський Юрій Антонович (UA), Варгафтік Мlхaїл Натановіч (RU), Моїсєєв Ілья Іосіфовіч (RU)

2

(73) Інститут загальної і неорганічної хімії ім. М.С.Курнакова РАН (RU), Бориславський науково-дослідний Інститут "Синтез" з дослідним заводом (UA)

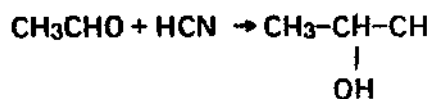
(57) Способ получения метилакрилата дегидрированием эфира насыщенной карбоновой кислоты при повышенной температуре в газовой фазе над оксидным катализатором в присутствии инертного газа в качестве разбавителя, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что в качестве эфира карбоновой кислоты используют метилпропионат, в качестве катализатора – смесь оксидов состава, масс. %: CuO 53 ± 3; ZnO 26 ± 2; Al₂O₃ 55 ± 0,7; Fe₂O₃ 0,06 ± 0,02; NiO 0,03 ± 0,02; WO₃ 0,06 ± 0,02; Na₂O 0,03 ± 0,02; CO₂ 5 ± 1, графит – остальное до 100%, и процесс ведут при температуре 240–280°C, объемном отношении метилпропионат: инертный газ, равном (0,5–2):1, продолжительности контакта газовой смеси с катализатором 1–3 сек.

Настоящее изобретение относится к способам получения эфиров акриловой кислоты и может быть использовано для получения метилакрилата дегидрированием метилового эфира пропионовой кислоты.

Метилакрилат является ценным продуктом промышленности органического синтеза и широко используется в производстве органических стекол, волокон, смол и других продуктов.

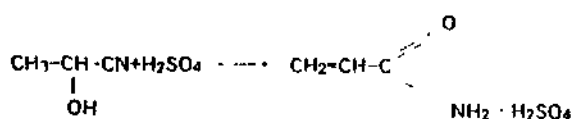
Для получения акриловой кислоты и эфиров в промышленности используется циангид-

ринный метод [1]. При этом первой стадией процесса является катализируемое едким натром или содой взаимодействие синильной кислоты и ацетальдегида (20 – 40°C)

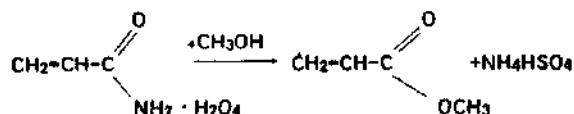


Обработка циангидрина 100%-ной серной кислотой при 80–85°C приводит к образованию амида акриловой кислоты

(19) UA (11) 6677 (13) C1

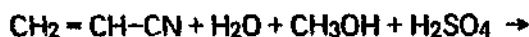


При добавлении воды и метанола протекает этерификация амида с образованием метилакрилата



Суммарный выход метилакрилата достигает 70 – 80%. Однако из-за все время увеличивающейся стоимости синильной кислоты и необходимости утилизации большого количества сернокислого аммония (в два раза больше, чем основного продукта) циангидринный метод не может обеспечить необходимый прирост потребности метилакрилата и не имеет перспектив в будущем [2].

Один из современных способов синтеза метилакрилата базируется на использовании акрилонитрила [3].



Реакция проводят при 80–90°C постепенно добавляя акрилонитрил или серную кислоту к смеси остальных реагентов и возвращая конденсат в реактор. Выход метилакрилата превышает 90%.

Недостатком данного способа является использование синильной кислоты для синтеза акрилонитрила и образование отходов сульфата аммония.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому эффекту к предлагаемому изобретению является способ получения метакриловой кислоты или ее эфиров путем окислительного дегидрирования изобутановой кислоты или ее метилового эфира. Процесс протекает в газовой фазе при температуре 300 – 500°C в присутствии катализатора следующего состава



где М – кобальт, лантан, теллур или серебро;

Х – количество атомов кислорода, что отвечает степеням окисления других элементов катализатора. Концентрация исход-

ного субстрата в газовом потоке составляет 0,1–20 мольн.%, время контакта 0,05–3,0 с.

Недостатком данного способа является сложность его осуществления в промышленности. Процесс протекает при высоких температурах, катализатор не производится серийно. Кроме того, процесс характеризуется низкой селективностью по эфиру (56%).

Задачей настоящего изобретения является упрощение процесса.

Поставленная задача решается таким образом: метилакрилат получают дегидрированием метилового эфира пронионовой кислоты на медьсодержащем катализаторе марки СНМ-1 (ТУ 6-03-370-78) согласно уравнения реакции



Процесс ведут в газовой фазе при 240–380°C.

Катализатор имеет следующий состав, % масс.:

| | |
|--------------------------------|-------------|
| CuO | 53 ± 3 |
| ZnO | 26 ± 2 |
| Al ₂ O ₃ | 5,5 ± 0,7 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,06 ± 0,02 |
| NiO | 0,03 ± 0,02 |
| WO ₃ | 0,06 ± 0,02 |
| Na ₂ O | 0,03 ± 0,02 |
| графит | 2 ± 1 |
| CO ₂ | 5 ± 1 |

Газовую реакционную смесь разбавляют азотом до объемного соотношения субстрат: инерт от 0,5:1 до 2:1. Время контакта составляет 1–3 с. Сущность изобретения иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1. Методика проведения эксперимента.

В реактор трубчатого типа загружают 12 см³ катализатора СНМ-1 (ТУ 6-03-370-78). Температуру в реакторе поднимают до 240°C и подают в испаритель метилпропионат со скоростью 25,2 см³/час на протяжении часа. Газовую реакционную смесь разбавляют азотом. Объемное соотношение эфир/азот = 1:1. Время контакта составляет 2 с.

Полученную реакционную смесь конденсируют и разделяют на препаративной хроматографической колонне диаметром 30 мм и высотой 2 м, заполненной полиэтиленгликолем 35000, нанесенный в количестве 5 мас.%, на полихром-1 фракции 0,25–0,50 мм. Расход газа-носителя (азот) составляет 300 л/час. Колонна работает при температуре 80°C.

Конверсия метилпропионата составила 5,1%. Выход метилакрилата – 1,11 г (температура кипения 79,7°C, n = 1,3775²⁰).

Выход метилакрилата на конвертированный метилпропионат 94%.

Результаты остальных опытов по изучению влияния температуры на процесс приведены в таблице 1. Время контакта во всех опытах составляло 2 с. Степень разбавления азотом 1:1.

Как видно из таблицы 1, снижение температуры процесса ниже 240°C приводит к уменьшению конверсии метилпропионата, а повышение температуры выше 280°C приводит к снижению выхода метилакрилата.

Результаты опытов по влиянию времени контакта на процесс приведены в таблице 2. Температура в реакторе 270°C, соотношение субстрат:инерт = 1:1.

Как видно из таблицы 2, при снижении времени контакта до 0,5 с существенно снижается конверсия эфира, а при увеличении

времени контакта до 4 с снижается селективность процесса.

Результаты опытов по влиянию разбавления реакционной смеси азотом приведены в таблице 3. Температура в реакторе -270°C, время контакта 2 с.

Как видно из таблицы 3 при увеличении соотношения эфир/инерт выше 2:1 снижается селективность процесса, уменьшение указанного соотношения ниже 0,5:1 практически не приводит к увеличению селективности процесса при одновременном снижении конверсии эфира. Таким образом, оптимальное соотношение метилпропионат/азот находится в пределах от 0,5:1 до 2:1.

Результаты опытов показывают, что предлагаемый способ позволяет получить метилакрилат с высокой селективностью, при низких температурах, используя промышленный катализатор.

Т а б л и ц а 1

Результаты опытов по дегидрированию метилпропионата в метилакрилат

| № пп опыта | Температура, °C | Конверсия метилпропионата, % | Селективность, % |
|------------|-----------------|------------------------------|------------------|
| 2 | 250 | 3,7 | 93,0 |
| 3 | 260 | 6,9 | 91,6 |
| 4 | 270 | 8,2 | 90,8 |
| 5 | 280 | 10,1 | 89,3 |
| 6 | 290 | 12,8 | 50,1 |
| 7 | 230 | 1,1 | 91,1 |

Т а б л и ц а 2

Результаты опытов по дегидрированию метилпропионата при различных временах контакта

| № пп опыта | Время контакта, с | Конверсия метилпропионата, % | Селективность, % |
|------------|-------------------|------------------------------|------------------|
| 8 | 0,5 | 2,0 | 91,5 |
| 9 | 1 | 4,6 | 91,3 |
| 11 | 3 | 10,4 | 90,2 |
| 12 | 4 | 11,1 | 73,6 |

Таблиця 3

Влияние разбавления реакционной смеси азотом на процесс

| № пп опыта | Объемное соотношение метилпропионата/азот | Конверсия метилпропионата, % | Селективность, % |
|------------|---|------------------------------|------------------|
| 13 | 0,25:1 | 2,7 | 93,0 |
| 14 | 0,5:1 | 3,6 | 92,9 |
| 15 | 1,5:1 | 4,8 | 91,1 |
| 16 | 2:1 | 7,9 | 86,9 |
| 17 | 3:1 | 12,3 | 73,0 |

Упорядник Я. Ластов'як

Техред М.Моргентал

Коректор Н. Мілюкова

Замовлення 639

Тираж

Підписне

Державне патентне відомство України,
254655, ГСП, Київ-53, Львівська пл., 8

Виробничо-видавничий комбінат "Патент", м. Ужгород, вул.Гагаріна, 101