

УДК 547.271

ХИМИЯ

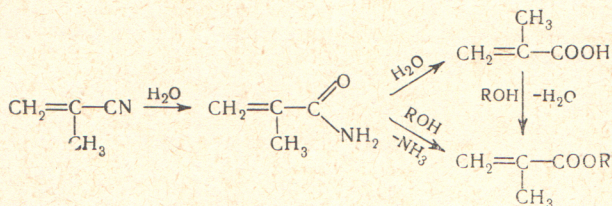
С. И. МЕХТИЕВ, академик АН АзербССР М. А. ДАЛИН,  
А. Г. ГУСЕЙНОВА, О. М. СЛЕПЦОВА, Е. М. ЛУКИНА, Р. А. ПОЛЧАЕВ

### О ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА НА БАЗЕ МЕТАКРИЛОНИТРИЛА

В течение последних лет предлагался способ получения метакриловой кислоты (МАК) на основе изобутилена и четырехоксида азота (1). Метакриловая кислота при этом получается в виде разбавленных водных растворов (2). Промышленный способ получения метилметакрилата (ММА) базируется на ацетонциангидрине (3).

В связи с разработкой процесса получения метакрилонитрила (МАН) окислительным аммонолизом изобутилена (4-6) открывается возможность широкого использования этого продукта в качестве сырья для создания нового способа получения мономеров метакрилового ряда, в том числе эфиров метакриловой кислоты.

Превращение МАН в метакриловые соединения (метакриламид (АМК), метакриловую кислоту и метакрилаты) схематически можно выразить так:



Ранее проведенными исследованиями было установлено, что процесс можно приостановить на любой стадии с получением указанных мономеров метакрилового ряда с высокими выходами (7, 8).

В связи с тем, что в метакрилонитриле, в отличие от ацетонциангидрина, нет связанной воды, при синтезе метакриловых соединений расход серной кислоты сокращается примерно в 2 раза. При этом исключается стадия дегидратации ацетонциангидрина, что позволяет увеличить мощность промышленного агрегата. Отсутствие побочных реакций при синтезе метилметакрилата из метакрилонитрила дает возможность добиться высокого коэффициента его извлечения с высокой степенью чистоты (99,7%).

В данном исследовании рассматриваются вопросы получения метилметакрилата из метакрилонитрила через метакриламид.

Для синтеза применялся МАН с концентрацией 99,2—99,7%. Применялись синильная кислота, нитрил изомаасляной кислоты, ацетонитрил, карбонилсодержащие соединения и вода.

Опыты проводились в трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником, делительной воронкой и механической мешалкой. Температура в колбе регулировалась с помощью ультрагермостата. В трехгорлую колбу загружали рассчитанное количество гидрохинона с серной кислотой. Содержимое колбы перемешивалось при температуре 100° около 5—10 мин., после чего в него из делительной воронки добавлялся МАН и все снова перемешивалось в течение 30 мин. для получения амида метакриловой кислоты. Затем температура реакционной массы понижалась до 55°, добавлялся метиловый спирт и температура снова повышалась до



95°. При этой температуре реакционная масса выдерживалась необходимое время, после чего начиналась разгонка реакционной массы. Полученный метилметакрилат был подвергнут химическому, хроматографическому, спектральному и полярографическому анализам.

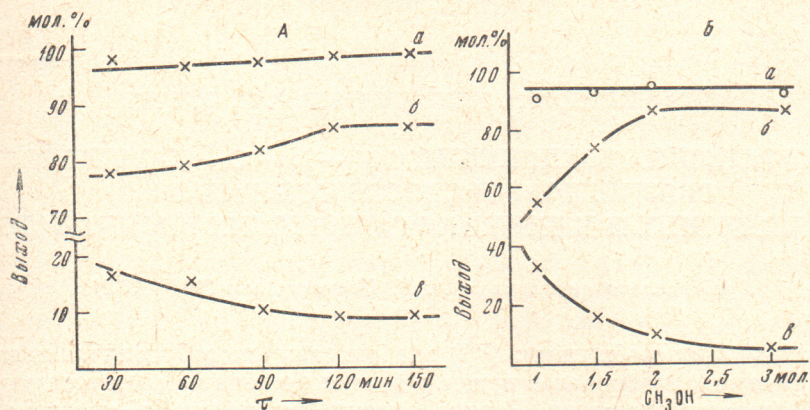


Рис. 1. Зависимость выхода метилметакрилата от времени (А) и от молярных соотношений  $\text{CH}_3\text{OH}:\text{MAN}$  (Б). а — MMA + МАК, б — MMA, в — МАК

Ранее были установлены оптимальные параметры синтеза метакриламида (температура 100°, продолжительность 30 мин., соотношение  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{MAN}$  эквимолярное, концентрация серной кислоты 84%), обеспечивающие практически полную конверсию исходного нитрила ( $\tau$ ).

Процесс этерификации метакрилонитрила через метакриламид проводился в пределах от 30 до 150 мин. при  $t = 95^\circ$ , соотношении  $\text{MAN}:\text{CH}_3\text{OH} = 1:2$  (рис. 1А). Из рис. 1 (кривая б) видно, что выход эфира метакриловой кислоты растет с увеличением времени выдержки, достигает максимального значения при  $\tau = 120$  мин., и при дальнейшем увеличении продолжительности не повышается.

Наряду с метилметакрилатом в процессе гидратации  $\text{MAN}$  в АМК и этерификации последнего получается некоторое количество метакриловой кислоты с выходом 8—17%. Процесс этерификации изучался при молярных соотношениях  $\text{CH}_3\text{OH}:\text{MAN}$  в пределах от 1:1 до 3:1 при  $t = 95^\circ$  и  $\tau = 120$  мин. (рис. 1Б).

Как видно из рис. 1Б, выход эфира увеличивается с увеличением количества  $\text{CH}_3\text{OH}$ . При использовании эквимолярного соотношения  $\text{CH}_3\text{OH}:\text{MAN}$  выход эфира составляет 56,3%, а при молярном соотношении  $\text{CH}_3\text{OH}:\text{MAN}$ , равным 2:1 и 3:1, он равен соответственно 86,2 и 86,5%. Поэтому за оптимальное принимается молярное соотношение  $\text{CH}_3\text{OH}:\text{MAN}$ , равное 2:1.

Опытные испытания, проведенные на установке с объемом реактора в 60 л, показали удовлетворительную воспроизводимость лабораторных результатов. Выход на исходный  $\text{MAN}$  оказался для MMA 87,8, для МАК 7,6 мол. %.

Поступило  
21 VII 1969

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. Ф. Уставщиков, М. И. Фарберов, В. А. Подгорнова, Нефтехимия, 2, № 4, 592 (1962). <sup>2</sup> Н. Ф. Фролов, М. А. Логинова, Б. Ф. Уставщиков, Нефтехимия, 2, № 5, 766 (1962). <sup>3</sup> Основы технологии нефтехимического синтеза. Под ред. А. И. Диндеса и Л. А. Потоловского, М., 1960, стр. 822; Е. Н. Зильберман, А. А. Мичурин, ЖПХ, 40, № 1, 122 (1967). <sup>4</sup> М. А. Далин, С. И. Мехтиев, Т. И. Расулбекова, ДАН, 154, № 4, 854 (1964). <sup>5</sup> М. А. Далин, С. И. Мехтиев и др., Докл. АН АзербССР, 21, № 6, 22 (1965). <sup>6</sup> М. А. Далин, С. И. Мехтиев и др., Авт. свид. № 173722, Бюлл. изобр. № 16 (1965). <sup>7</sup> С. И. Мехтиев, М. А. Далин и др., ДАН, 184, № 5 (1969). <sup>8</sup> С. И. Мехтиев, А. Г. Гусейнова, Р. А. Полчаев, Азерб. хим. журн., № 2, 99 (1969).