

# Verfahren zur Synthese von Acryl- und Methacrylverbindungen durch Eliminierungs- und Austauschreaktionen in flüssiger Phase\*

Von E. SCHINDELMANN-PICHLER, O. SYLLA-TRIETSCH, K. HERING, H. ZWEIFEL und TH. VOELKER

Forschungslaboratorium der LONZA AG, Freiburg (Schweiz)

Professor Rudolf Signer zum 70. Geburtstag gewidmet

## Summary

Synthesis of acryl- and methacryl derivatives via elimination and interchange reactions of suitable compounds are described.

Decarboxylation of maleic monoesters in a pyridine base/basic copper salts pyrolysis bath at 210 °C leads to the corresponding acrylic ester in quantitative yields. Thus, isopropyl- and isobutyl acrylates, which were previously prepared in relatively low yields via esterification of acrylic acid, can be synthesized in a single step. Since both the acrylates do not form azeotropic mixtures with most alcohols, special acrylates of higher alcohols can be obtained by transesterification.

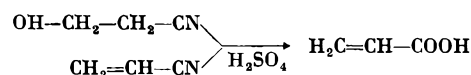
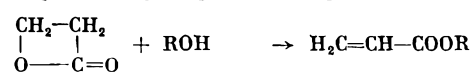
Synthesis of methacrylic acid or methyl methacrylate is carried out by dehydration of  $\alpha$ -hydroxy isobutyric acid at 260 °C in an organic, polar, inert and high boiling point solvent, employing catalytic quantities of sodium hydroxide. This is achieved by reacting the molten acid or in acetic or methanolic acid solution.

The procedures described can be employed for continuous synthesis of acryl- and methacryl derivatives. Furthermore, these procedures do not contribute towards environmental pollution.

## I. Acrylsäureestersynthese

### 1. Einleitung

Als technisch gebräuchliche Verfahren zur Herstellung von Acrylaten oder Acrylsäure werden die Carbonylierung von Acetylen in Gegenwart von Alkoholen bzw. Wasser, die Oxidation von Propylen und ferner die Umwandlung von  $\beta$ -Propiolacton sowie die Verseifung und gegebenenfalls Wasserabspaltung von Acrylnitril bzw. Äthylencyanhydrin benutzt<sup>1</sup>:



Zur Darstellung von Acrylsäure bzw. Acrylaten mittels Carbonylierung von Acetylen in Gegenwart von Wasser oder Alkoholen sind verschiedene Verfahren entwickelt worden; im allgemeinen werden nach dieser Synthese Acrylsäure oder Acrylsäureester niedriger Alkohole, wie Methyl-, Äthyl- oder *n*-Butylacrylat, hergestellt. Die Darstellung von Acrylsäureester höherer Alkohole erfolgt über die Veresterung der rohen Acrylsäure mit den entsprechenden Alkoholen in Gegenwart geeigneter Katalysatoren oder durch Umesterung niedriger Acry-

late mit höheren Alkoholen. Die Oxidation von Propylen zu Acrylsäure erfolgt heute in großem Maßstab, ist jedoch mit dem Nachteil verbunden, daß die Acrylsäure als relativ verdünnte, wäßrige Lösung anfällt und bei der Oxidation viele Nebenprodukte, z. B. Essigsäure, Acrolein und Acetaldehyd, gebildet werden. Die Aufarbeitung der Acrylsäure und die Veresterung ist demnach aufwendig. Die Herstellung von Acrylsäure bzw. Acrylaten aus  $\beta$ -Propiolacton oder aus Äthylencyanhydrin weisen heute wirtschaftlich keine große Bedeutung auf. Bei der Herstellung von Acrylaten aus Acrylnitril bzw. Äthylencyanhydrin ist im besonderen daran zu denken, daß bei der Verseifung der Nitrilgruppe Ammoniumbisulfat gebildet wird, dessen Weiterverwendung oder Ablagerung in zunehmendem Maße auf Schwierigkeiten stößt.

Die obenerwähnten Verfahren zur Herstellung von Acrylsäureester der preislich günstigen Alkohole wie Isobutanol oder Isopropanol stellen technisch und wirtschaftlich keine optimale Lösung dar. Es wurde daher nach einem einfachen Verfahren gesucht, das direkten Zugang zu solchen Acrylaten auf wirtschaftlich interessante Weise bietet.

### 2. Verfahren über die Maleinsäurehalbester (LONZA-Acrylat-Verfahren)

#### 2.1. Chemische Aspekte

1963 stellte VOELKER fest, daß beim Erhitzen von Maleinsäurehalbester in Gegenwart von Kupferverbindungen in geeigneten Flüssigkeiten unter Abspaltung von Kohlendioxid die entsprechenden Acrylsäureester gebildet wurden. Die eingehende Untersuchung dieser Reaktion führte in der Folge dazu, daß bei der Verwendung von Pyridinbasen als Pyrolysebad und in Gegenwart von Kupfer-(II)- bzw. Kupfer-(I)-oxid oder weiterer basischer Kupferverbindungen die Maleinsäurehalbester praktisch quantitativ in die Acrylate übergeführt werden konnten<sup>2,3,4</sup>. Der Mechanismus dieser Eliminierungsreaktion läßt sich wie folgt formulieren<sup>5</sup>:

<sup>1</sup> H. RAUCH-PUNTIGAM und TH. VOELKER, *Acryl- und Methacrylverbindungen*, Verlag Springer, Berlin 1967.

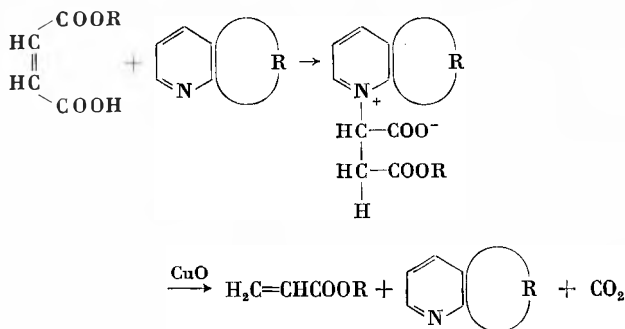
<sup>2</sup> Sz. P. 442 277 (1967) LONZA AG, Erfinder: TH. VOELKER.

<sup>3</sup> Sz. P. 464 890 (1968) LONZA AG, Erfinder: TH. VOELKER.

<sup>4</sup> Sz. P. 475 939 (1969) LONZA AG, Erfinder: TH. VOELKER und O. SYLLA-TRIETSCH.

<sup>5</sup> H. ZWEIFEL, Dissertation Nr. 669 (1971), Universität Freiburg (Schweiz).

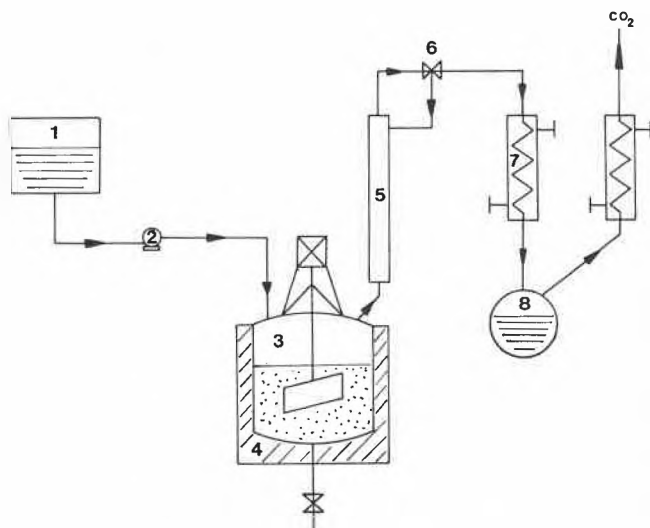
\* Eingegangen am 18. Dezember 1972.



Die katalytische Wirkung der Kupferverbindung beruht wahrscheinlich auf einer Erleichterung der Fragmentierung des intermediär gebildeten Betains<sup>5</sup>. Nach erfolgter Reaktion kann sowohl die Pyridinbase als auch das Kupferoxid zurückgewonnen werden.

### 2.2.1. Verfahrensschema

Abb. 1 zeigt die schematische Darstellung des LONZA-Acrylsäureester-Verfahrens. Die Maleinsäurehalbester werden, im jeweiligen Alkohol gelöst, kontinuierlich in das auf etwa 200 bis 220°C erhitzte Pyrolysebad unter ständigem Umrühren zugegeben. Das sich bildende Acrylat destilliert laufend über eine mit Raschigringen gefüllte Kolonne weg, wird anschließend kondensiert und aufgefangen. Das Verfahren kann sowohl chargenweise als auch kontinuierlich mit stetiger Erneuerung des Pyrolysebadgemisches betrieben werden.



- 1 Zulaufgefäß mit Maleinatlösung
- 2 Dosierpumpe
- 3 Pyrolysebadgefäß mit Rührwerk, enthält Chinolin und Kupfer-(II)-oxid
- 4 Heizmantel
- 5 Kolonne mit Füllung
- 6 Kolonnenkopf
- 7 Kühler
- 8 Vorlage

Abb. 1. Schematische Darstellung des LONZA-Acrylsäureester-Verfahrens

### 2.2.2. Pyrolysebadgemisch-Zusammensetzung

Das LONZA-Acrylat-Verfahren wurde vor allem für die direkte Synthese von Acrylaten geschaffen, die bislang nicht auf technisch und wirtschaftlich optimale Weise hergestellt werden konnten, d. h. für Acrylsäureisobutyl- und Acrylsäureisopropylester. Die optimale Pyrolysetemperatur liegt bei 200 bis 220°C, so daß Chinolin als Pyridinbase gegeben war, zumal sich alkylsubstituierte Pyridinbasen für diesen Zweck nicht eignen. Die Quantität der Pyrolysebadflüssigkeit und die Menge an Kupfer-(II)-oxid hängt in hohem Maße von der Konzentration und der Durchsatzgeschwindigkeit der Maleinatlösung ab. Die Besprechung einiger dieser Zusammenhänge erfolgt unter 2.2.3. Die dem Pyrolysebad nachgeschaltete Kolonne soll verhindern, daß das sich bildende Acrylat, Kohlendioxid und der überschüssige Alkohol als Schleppmittel für Chinolin dienen; sie muß daher über eine ausreichende Trennwirkung verfügen. Von größter Wichtigkeit ist, daß sowohl das Chinolin als auch das Kupfer-(II)-oxid nach entsprechender Regeneration wiederverwendet werden können. Die Regenerierung von Chinolin erfolgt mittels Destillation, diejenige von Kupfer-(II)-oxid z. B. durch mehrmaliges Waschen und anschließendes Glühen im Sauerstoffstrom. Die Verluste durch diese Aufbereitungsarbeiten sind sehr klein.

### 2.2.3. Monomaleinatlösungen

Wie bereits erwähnt, hängt die Ausbeute an Acrylaten von der Zusammensetzung des Pyrolysebadgemisches und der Konzentration bzw. Durchsatzgeschwindigkeit der Monomaleinatlösungen entscheidend ab<sup>6</sup>. Eine Abweichung von den experimentell ermittelten, optimalen Werten führt zu unerwünschten Nebenreaktionen wie Rückspaltung des Monomaleinates in Alkohol und Maleinsäureanhydrid, wobei letzteres unter Inaktivierung des Katalysators bei den gegebenen Reaktionsbedingungen spontan verharzt<sup>7</sup>, oder eine Oxidation des Alkohols unter Reduktion des Kupferoxides, das dabei seine katalytische Wirkung verliert. Tabelle 1 zeigt die Zusammenhänge zwischen der Ausgangskonzentration der Monomaleinatlösungen verschiedener Alkohole und den Ausbeuten an anfallenden Acrylaten bei der Pyrolyse; die Pyrolysetemperatur betrug 210°C, die optimale Zusammensetzung des Pyrolysebadgemisches wurde vorgängig experimentell ermittelt und stets unverändert gelassen.

Zur Ermittlung der Werte in Tabelle 1 ist zu bemerken, daß diese Versuche im Labormaßstab durchgeführt wurden. Die Herstellung der Monomaleinatlösungen erfolgte durch Mischen von Maleinsäureanhydrid mit der jeweiligen Alkoholmenge und anschließendes kurzes Erwärmen oder Kochen am Rückfluß<sup>6</sup>. Um eine vorzeitige Polymerisation des sich bildenden Acrylates zu verhindern, wurden dem Chinolin 0,1 Gewichtsprozent eines nichtflüchtigen Inhibitors zugesetzt. Die Lebensdauer

Tabelle 1. Abhängigkeit der Ausbeute an Acrylsäureester von der Konzentration der eingesetzten Monomaleinatlösung und Ermittlung der Lebensdauer von Kupferoxid

Alkohol	Chinolin Mol	Kupferoxid Mol	Maleinatlösung		Zulauf- geschwindigkeit ml/h	Acrylat Ausbeute % der Theorie	Lebensdauer von CuO Mol MMA/Mol CuO
			Alkohol Mol	MA Mol			
Äthanol	1,21	0,318	1,0	1,0	250	65,2	9,2
			1,5	1,0		81,0	17,3
			1,8	1,0		91,4	25,6
			2,0	1,0		90,6	25,2
Isopropanol	1,21	0,318	1,0	1,0	250	49,5	8,2
			2,0	1,0		87,9	19,2
			2,5	1,0		95,0	24,5
			3,0	1,0		93,0	21
n-Butanol	1,21	0,318	1,0	1,0	250	66,1	9,6
			3,5	1,0		92,5	26,6
			5,0	1,0		92,3	24
			7,0	1,0		92,4	21,4

MA = Maleinsäureanhydrid      MMA = Monomaleinat

des Kupferoxides wird bei der Regenerierung desselben bestimmt, indem der verbrauchte Katalysator nach mehrmaligem Waschen wieder oxidiert wird. Aus der Gewichtszunahme kann der Verbrauch bzw. die Reduktion von Kupfer-(II)-oxid berechnet und somit die theoretische Lebensdauer von Kupfer-(II)-oxid bestimmt werden. Die Ermittlung des Verhältnisses von umsetzbarem Monomaleinat pro Mol Kupferoxid bis zur totalen Reduktion liefert eine für die technische Durchführung dieses Verfahrens wichtige Kenngröße, da festgestellt wurde, daß die Acrylestere synthese bis zu einem 50prozentigen Verbrauch an Kupferoxid unter den angegebenen, optimalen Reaktionsbedingungen ohne Ausbeuteverminderung abläuft.

Erste Versuche zur Durchführung der Synthese in einer Pilot-Anlage mit einer Kapazität von etwa 200 kg Acrylat pro Tag ergaben gegenüber den Laborversuchen übereinstimmende Resultate. Bis heute konnten durch

Pyrolyse der Monomaleinatlösungen folgender Alkohole die in Tabelle 2 aufgeführten Ausbeuten erzielt werden.

#### 2.2.4. Aufarbeiten der Acrylatlösungen

Gemäß dem LONZA-Acrylsäureester-Verfahren fallen die Acrylate als Lösungen im jeweiligen Alkohol an und können direkt durch Destillation aufgearbeitet werden. Acrylate, vor allem solche niedriger Alkohole, bilden jedoch normalerweise mit den Alkoholen Azeotrope. Die Zusammensetzung einiger solcher Azeotrope ist in Tabelle 3 wiedergegeben.

Die Aufarbeitung der Lösungen von Acrylaten in azeotropbildenden Alkoholen oder die Umesterung solcher Acrylate ist mit zusätzlichen Verfahrensschritten verbunden. Es wurde nun gefunden, daß Acrylsäureisopropylester eine Sonderstellung einnimmt, indem er, bei Drücken von über 500 mm Hg, weder mit Isopropanol noch mit den über 95 °C siedenden, einwertigen primären und sekundären Alkoholen ein Azeotrop bildet<sup>8</sup>. Die gleiche Feststellung gilt ebenfalls für Acrylsäureisobutylester<sup>9</sup>.

Tabelle 2. Acrylatausbeuten nach dem LONZA-Acrylsäureester-Verfahren

Monomaleinat	Acrylat	Ausbeute an Acrylat % der Theorie
Monomethylmaleinat	Methylacrylat	85-90
Monoäthylmaleinat	Äthylacrylat	90-92
Monoisopropylmaleinat	Isopropylacrylat	95-97
Monobutylmaleinat	n-Butylacrylat	90-92
Monoisobutylmaleinat	Isobutylacrylat	95

<sup>6</sup> Sz. P. 502297 (1971) LONZA AG, Erfinder: TH. VOELKER und K. HERING.

<sup>7</sup> H. ZWEIFEL, J. LOELIGER und TH. VOELKER, *Makromol. Chem.* 153 (1972) 125.

<sup>8</sup> Sz. P. 464891 (1968) LONZA AG, Erfinder: TH. VOELKER, K. HERING und H. ZWEIFEL.

<sup>9</sup> Sz. P. 522584 (1972) LONZA AG, Erfinder: TH. VOELKER und K. HERING.

Tabelle 3. Acrylat-Alkohol-Azeotrope (bei 760 mm Hg)

Acrylat	Methanol	Azeotrop (% Acrylat in Alkohol)		
		Äthanol	n-Propanol	Isopropanol
Methylacrylat	56	57,6	94,6	53,5
Äthylacrylat	15,6	27,3		
Butylacrylat				25*

\* bei 100 mm Hg

Da das LONZA-Verfahren zur Herstellung von Isobutyl- und Isopropylacrylat mit hervorragenden Ausbeuten (siehe Tabelle 2) auf einfache Weise durchführbar ist, können erstmals diese beiden Monomeren in wirtschaftlich optimaler Weise erhalten werden. Diese Monomeren sind zudem für Umesterungszwecke infolge der vorher erwähnten Gründe sehr gut geeignet.

### 2.3. Umesterungsreaktionen zur Herstellung von Acrylaten höherer Alkohole

Zur Umesterung von Isopropyl- bzw. Isobutylacrylat wird zuerst der überschüssige Alkohol abdestilliert, wobei im allgemeinen eine Rektifizierkolonne mit 15 bis 20 theoretischen Böden zur sauberen Trennung von Acrylat und Alkohol verwendet werden muß. Bei geeigneter Arbeitsweise kann aber auch direkt von der bei der Acrylestersynthese anfallenden, alkoholischen Lösung ausgegangen werden. Die zur Alkohololyse vorgesehenen Alkohole wie z.B. *n*-Propanol, *n*-Butanol, *n*-Hexanol, 2-Äthylhexanol, Methoxybutanol oder *N*-Dimethylaminoäthanol, werden zum vorgelegten Isobutyl- (bzw. Isopropyl-)acrylat stetig zugegeben, während der sich bei der Alkohololyse bildende Isobutanol (bzw. Isopropanol) laufend über eine wirksame Kolonne abdestilliert wird. Als Veresterungskatalysatoren können u.a. Alkoxy-Derivate von Titan oder Zirkonium, wie z.B. *n*-Butylorthotitanat, oder bekannte basische Katalysatoren, wie z.B. Magnesiummethylat, verwendet werden. Die Umesterung kann sowohl chargenweise als auch kontinuierlich erfolgen. Tabelle 4 enthält die Resultate einiger Alkoholysen von Isobutyl- und Isopropylacrylat mit verschiedenen Alkoholen.

Tabelle 4. Alkoholysen von Isopropyl- bzw. Isobutylacrylat mit verschiedenen Alkoholen<sup>8,9</sup>

Eingesetztes Acrylat	Zur Alkohololyse verwendeter Alkohol	Neues Acrylat	Ausbeute (% der Theorie neues Acrylat)
Isopropylacrylat	<i>n</i> -Propanol	<i>n</i> -Propylacrylat	90*
	2-Äthylhexanol	2-Äthylhexylacrylat	99
	Cyclohexanol	Cyclohexylacrylat	80
	<i>N</i> -Dimethylaminoäthanol	<i>N</i> -Dimethylaminoäthylacrylat	87
Isobutylacrylat	<i>n</i> -Butanol	<i>n</i> -Butylacrylat	92
	2-Äthylhexanol	2-Äthylhexylacrylat	99
	<i>N</i> -Dimethylaminoäthanol	<i>N</i> -Dimethylaminoäthylacrylat	87

\* Die Selektivität der jeweiligen Alkohololyse ist 100prozentig, da stets geringe Anteile an eingesetztem Acrylat im Destillat vorhanden sind, die dem Prozeß wieder zugeführt werden können.

### 2.4. Wirtschaftliche Aspekte

Aufgrund der unter Abschnitt 2.2. besprochenen Zusammenhänge läßt sich der Bedarf an Rohstoffen, berechnet bei verschiedenen Acrylatausbeuten, wie folgt tabellieren (Tabellen 5 und 6).

Der Verbrauch an Chinolin und Kupfer-(II)-oxid hängt weitgehend von der Regenerierung dieser beiden Stoffe ab, bewegt sich jedoch in kostenmäßig nicht ins Gewicht fallenden Grenzen.

Tabelle 5. Bedarf an Maleinsäureanhydrid pro 1000 kg Acrylat

Acrylat	Maleinsäureanhydridbedarf (in kg) bei Acrylatausbeuten von		
	85%	90%	95%
Methylacrylat	1340	1265	1200
Äthylacrylat	1150	1090	1030
Isopropylacrylat	1010	955	905
Isobutylacrylat	890	840	795

Tabelle 6. Bedarf an Alkohol pro 1000 kg Acrylat

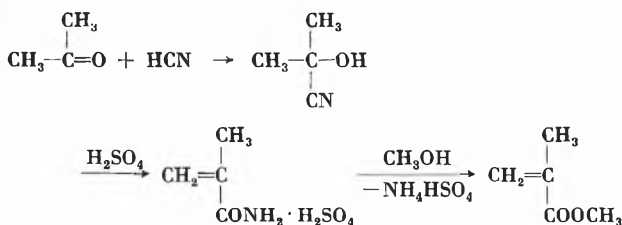
Acrylat	Alkoholbedarf (in kg) bei Acrylatausbeuten von		
	85%	90%	95%
Methylacrylat	438	414	392
Äthylacrylat	541	511	485
Isopropylacrylat	620	585	555
Isobutylacrylat	683	645	610

Bei der heutigen Marktlage, d.h. den tiefen Alkoholpreisen für insbesondere Isobutanol, hängt die Wirtschaftlichkeit des LONZA-Acryl-Verfahrens in erster Linie vom Maleinsäureanhydridpreis ab. Die Vergrößerung der Produktion von Maleinsäureanhydrid durch neue Anlagen (Benzoloxidation und C<sub>4</sub>-Fraktionen-Oxidation) dürfte das LONZA-Verfahren auch von diesem Standpunkt aus wirtschaftlich interessant machen<sup>10</sup>, zumal das Verfahren von der apparativen und operativen Seite her unkompliziert ist.

## II. Methacrylsäure-(Ester)-Synthese

### 1. Einleitung

Seit der erstmaligen Darstellung von Methacrylsäure durch R. FITTIG<sup>11</sup>, ausgehend von Citrachlorbrenzweinsäure, wurden viele Synthesen für Methacrylsäure und deren Derivate entwickelt. Technische Bedeutung erlangten jedoch nur das ICI-Verfahren<sup>1</sup>, das über Acetoncyanhydrin zu den Methacrylaten führt:



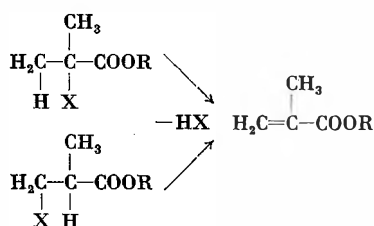
Sämtliche Verfahren zur Herstellung von Methacrylsäure und deren Derivaten über das Amid oder Nitril (z. B. Methacrylnitril) sind mit dem Nachteil belastet, daß pro kg Methacrylsäure ungefähr 3 kg Ammoniumsulfat anfallen. Da dessen Verwendung in der Landwirtschaft begrenzt ist und die Ablagerung auf zunehmende Schwierigkeiten stößt, entsprechen diese Synthesen auf die Dauer nur mit Einschränkungen dem Verlangen nach einem umweltfreundlichen Methacrylat-Verfahren. In neuerer Zeit wurde an Verfahren gearbeitet, die durch direkte Oxidation von geeigneten Olefinen, wie Isobuten oder Methacrolein, die Synthese von Methacrylsäure und deren Ester erlauben sollen. Im Gegensatz zu den entsprechenden Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure durch direkte Oxidation scheint bis heute die Oxidation der Olefine zur Methacrylsäure noch keine technisch reife Lösung zu bieten; auch die Ammonoxidation von Isobuten zu Methacrylnitril nach dem SOHIO-Verfahren<sup>12</sup> hat noch keine großtechnische Bedeutung erlangt.

Ein dem vorher beschriebenen LONZA-Acrylat-Verfahren analoger Prozeß zur Darstellung von Methacrylaten über die Citraconsäuremonoester konnte nicht durchgeführt werden und wäre auch nicht lohnend. Es schien daher naheliegend, durch eine geeignete Abwandlung der prinzipiell schon bekannten Eliminierungsreaktion von substituierten Isobuttersäureverbindungen zu einer technisch sauberen Methacrylsynthese gelangen zu können.

## 2. Verfahren über die $\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure (LONZA-Methacrylat-Verfahren)

### 2.1. Chemische Aspekte

Substituierte Isobuttersäurederivate mit geeigneter Abgangsgruppe sind als Ausgangsprodukte für eine Methacrylsäuresynthese bekannt. Die Eliminierung von HX erfolgt im allgemeinen an alkalischen Kontakten in der Gasphase; es können jedoch auch Säuren wie Schwefel- oder Phosphorsäure in der Gas- oder Flüssigphase verwendet werden.  $\alpha$ -substituierte Isobuttersäurederivate sind technisch leichter zugänglich als die entsprechenden  $\beta$ -Derivate, doch erfordert die Eliminierung von HX bei den Erstgenannten stärkere Reaktionsbedingungen.



Ein für die Methacrylsäure-Synthese besonders geeignetes Isobuttersäurederivat stellt die  $\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure dar. Dieses Derivat ist präparativ und technisch leicht zugänglich; eine präparative Synthese kann, z. B. von Hexin-diol ausgehend<sup>13</sup>, Acetoncyanhydrin, oder, in technischem Maßstab, mittels des Escambia-Verfahrens durch Oxidation von Isobuten mit  $\text{N}_2\text{O}_4$  erfolgen<sup>14</sup>. Die quantitative Dehydratation von  $\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure wird infolge der Instabilität dieser Verbindung bei starkem Erhitzen oder gegenüber stark sauren Agentien durch daraus resultierende Nebenreaktionen behindert. Daher konnte bislang die  $\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure ohne vorgängiges Schützen der Carboxylgruppe u. a. durch Veresterung nicht mit befriedigenden Ausbeuten in die Methacrylsäure übergeführt werden. Die von der LONZA zur Herstellung von Methacrylsäure und Methacrylsäuremethylester entwickelte Synthese berücksichtigt diese Gegebenheiten. Der Abspaltungsprozeß erfolgt in flüssiger Phase und ist daher im Hinblick auf die Ausgangsverbindung schonend; bei hohen Methacrylatausbeuten fallen keine unerwünschten Nebenprodukte an.

### 2.2.1. Verfahrensschema

Abb. 2 zeigt die schematische Darstellung des LONZA-Methacrylat-Verfahrens. Die  $\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure (Abkürzung: HIBS) wird, entweder im geschmolzenen Zustand<sup>15</sup> oder als methanolische bzw. essigsäure Lösung<sup>16</sup>, kontinuierlich in ein auf 260°C erhitztes Bad unter ständigem Umrühren zugegeben. Die sich bildende Methacrylsäure, oder bei der Pyrolyse einer methanolischen Lösung von HIBS ein Methacrylsäure-Methylmethacrylat-Gemisch, destilliert laufend über eine Kolonne ab, wird kondensiert und in einer Vorlage aufgefangen. Die Dehydratisierung kann sowohl kontinuierlich, mit laufender Erneuerung des Pyrolysebades, als auch chargenweise erfolgen. Zwecks rascher Entfernung der sich bildenden Methacrylsäureverbindungen aus dem Reaktionsraum zur Verhinderung einer vorzeitigen Polymerisation kann ein Inertgas als Schlepp-

<sup>10</sup> H. HAASE, *Chemie-Ing.-Techn.* 44 (1972) 80.

<sup>11</sup> R. FITTIG, *Ann. Chem.* 188 (1877) 47.

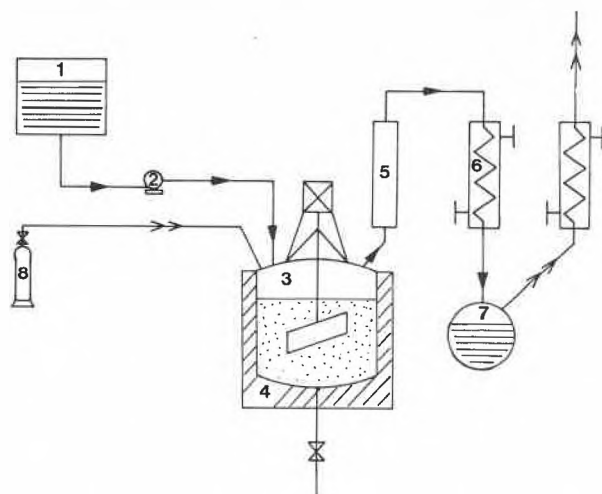
<sup>12</sup> F. VEATCH, J. L. CALLAHAN, J. D. IDOL und E. C. MILDBERGER, *Petrol. Refiner* 41 (1962) 187.

<sup>13</sup> A. BRANTSCHEN, Dissertation (1958), Universität Freiburg (Schweiz). Vgl. dazu: Sz. P. 434260 (1967) LONZA AG, Erfinder: TH. VOELKER und K. HERING. Sz. P. 435237 (1967) LONZA AG, Erfinder: TH. VOELKER und K. HERING. DDR P. 51847 (1966) (Schweizer Priorität 1964) LONZA AG, Erfinder: TH. VOELKER und K. HERING. DDR P. 53697 (1967) (Schweizer Priorität 1965) LONZA AG, Erfinder: TH. VOELKER, K. HERING und O. SYLLA-TRIETSCH. DDR P. 55655 (1967) (Schweizer Priorität 1965) LONZA AG, Erfinder: TH. VOELKER und E. SCHINDELMANN-PICHLER.

<sup>14</sup> DDR P. 1109160 (amerikanische Priorität 1954) Escambia Chem. Corp., Erfinder: J. A. GERDNER und T. R. STEADMAN.

<sup>15</sup> DDR P. 55006 (Schweizer Priorität 1965) LONZA AG, Erfinder: TH. VOELKER und E. SCHINDELMANN-PICHLER.

<sup>16</sup> Sz. P. 430691 (1967) LONZA AG, Erfinder: TH. VOELKER und E. SCHINDELMANN-PICHLER.



- 1 Zulaufgefäß mit HIBS-Lösung  
 2 Dosierpumpe  
 3 Pyrolysebadgefäß mit Rührwerk  
 4 Heizmantel  
 5 Kolonne mit Füllung  
 6 Kühler  
 7 Vorlage  
 8 Inertgasbombe

Abb. 2. Schematische Darstellung des LONZA-Methacrylat-Verfahrens

mittel verwendet werden. Aus der Vorlage kann das Reaktionsgut direkt einer Aufbereitungsanlage zugeführt werden (siehe Abschnitt 2.2.4.).

### 2.2.2. Pyrolysebadgemisch-Zusammensetzung

Die Zusammensetzung des Pyrolysebadgemisches hängt weitgehend von der Art der Zugabe von HIBS ab. Wie bereits erwähnt, läßt sich die HIBS ohne vorgängiges Schützen der Carboxylgruppe oberhalb ihres Zersetzungspunktes nicht mit befriedigenden Ausbeuten dehydratisieren. Beim LONZA-Verfahren benützt man die Gegebenheit, daß HIBS die stärkere Säure als die Methacrylsäure ist und somit mit im Pyrolysebadgemisch vorgelegtem Alkali ein stabiles Salz bilden kann. Die

Dehydratisierung dieses intermediär gebildeten Salzes ergibt das methacrylsäure Salz, aus welchem durch frisch zugeführte HIBS die Methacrylsäure freigesetzt wird. Bei der Arbeitsweise der Zugabe von HIBS als methanolische Lösung wird unter den gegebenen Reaktionsbedingungen die Methacrylsäure teilweise verestert. Der Chemismus dieser Dehydratisierung erfordert daher als Pyrolysebadflüssigkeit hochsiedende organische, polare, inerte Verbindungen. Bei der Pyrolyse von HIBS als methanolische Lösung oder im geschmolzenen Zustand wird mit Vorteil ein Glykolätherderivat verwendet. Als salzbildende Substanz wird Natriumhydroxid in katalytischen Mengen eingesetzt. Ferner wird dem Pyrolysebadgemisch zur Verhinderung einer vorzeitigen Polymerisation ein nichtflüchtiger Inhibitor zugegeben. Verwendet man als Pyrolysebadflüssigkeit ein Gemisch von Phthalsäureanhydrid und Dimethylphthalat und Alkali, so kann selbst verunreinigte HIBS, die z. B. Essigsäure oder Salpetersäurereste aus der Synthese durch Oxidation von Isobuten mit  $N_2O_4$  enthält, direkt ohne vorgängige Reinigung dehydratisiert werden<sup>17\*</sup>. Ein analoges Pyrolysebad wird bei der Pyrolyse von HIBS aus essigsaurer Lösung verwendet.

### 2.2.3. Dehydratisierung von $\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure in methanolischer Lösung

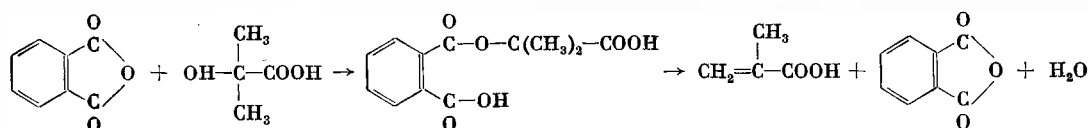
Eine technisch und wirtschaftlich interessante Variante der LONZA-Methacrylat-Synthese ist die Dehydratation von HIBS aus methanolischer Lösung, die zu einem Methacrylat/Methacrylsäure-Gemisch führt<sup>16</sup>. Nachfolgend sind die Resultate einiger Versuche im Labormaßstab tabellarisch zusammengefaßt, wobei zu bemerken ist, daß die Versuche gemäß Tabelle 7 mit HIBS durchgeführt wurden, die direkt durch Oxidation von

<sup>17</sup> USA P. 3517059 (1970) LONZA AG, Erfinder: TH. VOELKER und E. SCHNIDELMANN-PICHLER.

Tabelle 7. Dehydratisierung von HIBS in methanolischer Lösung in einem Phthalsäureanhydrid-Dimethylphthalat-Bad bei 260°C

Pyrolysebadzusammensetzung			Eingesetzte HIBS-Lösung		Totale Menge	Verhältnis	Ausbeute
Phthalsäureanhydrid Mol	Dimethylphthalat Mol	NaOH Mol	HIBS Mol	Methanol Mol	MAS + MSME Mol	MAS : MSME	total %
0,4	0,25	0,0025	0,3	3,9	0,247	4 : 1	82,5
			0,4	5,2	0,343	4 : 1	85,8
			0,5	6,5	0,400	4 : 1	79,9

\* Es ist nicht erwiesen, ob bei der Verwendung von Phthalsäureanhydrid als Bestandteil des Pyrolysebades die Dehydratisierung von HIBS in diesem Falle über eine intermediäre Bildung von Phthalsäuremonoester erfolgt:



Um zu optimalen Ausbeuten zu gelangen, muß jedoch auch in diesem Falle Natriumhydroxyd zugesetzt werden, so daß anzunehmen ist, daß die Dehydratisierung von HIBS auch bei dieser Arbeitsweise wenigstens teilweise über das intermediäre Salz erfolgt.

Tabelle 8. Dehydratisierung von HIBS in methanolischer Lösung in einem Tetraäthylenglykol-dimethyläther-Bad bei 260°C

Pyrolysebadzusammensetzung		Eingesetzte HIBS-Lösung		Totale Menge	Verhältnis	Ausbeute
TAGDMÄ Mol	NaOH Mol	HIBS Mol	Methanol Mol	MAS + MSME Mol	MAS : MSME	total %
0,4	0,0025	0,1	1,3	0,095	4 : 1	95
		0,15	1,95	0,15	4 : 1	100
		0,2	2,6	0,19	4 : 1	95

Bemerkungen zu Tabelle 7 und 8: MAS = Methacrylsäure  
MSME = Methylmethacrylat  
TAGDMÄ = Tetraäthylenglykol-dimethyläther

Isobuten mit  $N_2O_4$  hergestellt wurde und daher Essigsäure und Salpetersäurereste enthielt. Die Versuche gemäß Tabelle 8 wurden mit vorgängig gereinigter HIBS gefahren. Die Zulaufgeschwindigkeit betrug bei allen Versuchen (Tabelle 7 und 8) 0,5 Mol HIBS pro Stunde.

#### 2.2.4. Aufarbeitung der anfallenden Methacrylsäure oder des Säure-Ester-Gemisches

Das Reaktionsgut kann aus der Vorlage direkt einer geeigneten Aufbereitungsanlage zugeführt werden. In einer ersten Stufe trennt man die Methacrylsäure von eventuell mitgeschlepptem Ausgangsmaterial mittels Destillation bei 40 mm Hg. Rückständige HIBS kann der Reaktion wieder zugeführt werden. Besteht das Destillat aus Methacrylsäure, Methacrylsäuremethylester, Wasser und Methanol, so kann es direkt einer weiteren Veresterung nach bekannten Verfahren zuge-

führt werden<sup>1</sup>. Wird HIBS aus essigsaurer Lösung dehydratisiert, so können die Komponenten durch fraktionierte Destillation getrennt werden; die Essigsäure wird der Reaktion zurückgeführt und die Methacrylsäure je nach Bedarf verestert.

#### 2.3. Bemerkungen

Gegenüber der klassischen Methacrylat-Synthese über das Acetoncyanhydrin bietet das hier beschriebene Verfahren bemerkenswerte technische und wirtschaftliche Vorteile. Es sei auch in Erinnerung gerufen, daß die LONZA-Methacrylat-Synthese ausgesprochen umweltfreundlich und von diesem Standpunkt aus mit Interesse zu verfolgen ist.

Die erwähnten Pilotierungsversuche wurden in der LONZA A G, Werk Visp, unter der Leitung von Herrn Dr. CH. ZINSSTAG durchgeführt.