

Polymerace kyseliny akrylové a esterů kyseliny akrylové

Josef Petr

Hexion a.s.

Tovární 2093, 356 01 Sokolov, Česká republika

Telefon: +420 352 449 320, +420 352 614 320

Fax: +420 352 623 226

MT: +420 603 513 416

e-mail: josef.petr@hexion.com

Souhrn

Přednáška je zaměřena na použití inhibitorů polymerace kyseliny akrylové a esterů kyseliny akrylové při skladování a přepravě.

1. Úvod

Kyselina akrylová je převážně vyráběna katalytickou oxidací propylenu vzdušným kyslíkem ve dvou-stupňové oxidační reakci. Oba stupně oxidace probíhají na oddělených heterogenních katalyzátorech.

Estery kyseliny akrylové se vyrábí heterogenní katalytickou esterifikací kyseliny akrylové odpovídajícím alkoholem. Esterifikace kyseliny akrylové na příslušný ester je vratná reakce.

Vyráběné produkty:

- kyselina akrylová technická min. 99,5 % hmot.,
- kyselina akrylová polymerační min. 99,5 % hmot.,
- methylakrylát min. 99,85 % hmot.,
- ethylakrylát min. 99,7 % hmot.,
- n-butylakrylát min. 99,5 % hmot.,
- 2-ethylhexylakrylát min. 99,5 % hmot.

Vyráběné produkty jsou hořlavé látky, jejichž páry tvoří se vzduchem výbušnou směs v širokém rozmezí koncentrací. Pokud nejsou produkty dostatečně inhibovány a skladovány při vhodných bezpečných podmínkách, mohou podléhat spontánní radikálové polymeraci, při které se uvolňuje velké množství tepla. Následně může být spontánní polymerace kyseliny akrylové a jejích esterů příčinou rozsáhlých explozí a požárů, což je nebezpečné.

Tabulka 1-1 Polymerační teplo kyseliny akrylové a esterů kyseliny akrylové

Produkt	Polymerační teplo [kJ/kg]
Kyselina akrylová	1070,0
Methylakrylát	960,0
Ethylakrylát	653,1
n-Butylakrylát	489,9
2-Ethylhexylakrylát	330,8
Kyselina akrylová – dimerace	145,0

Jako velmi účinný inhibitor radikálové polymerace vyráběných produktů se používá 4-methoxyfenol.

Ve vlastním technologickém procesu je také používán jako inhibitor p-hydrochinon a fenothiazin. Fenothiazin je neúčinnějším inhibitorem radikálové polymerace kyseliny akrylové a esterů kyseliny akrylové a pro svou funkci inhibitoru nepotřebuje rozpuštěný kyslík, mírně však ovlivňuje barvu produktu. Proto se používá v různých rozpouštědlových systémech především jako havarijní inhibitor.

Tabulka 1-2 Obsah inhibitoru ve vyráběných a produktech

Produkt	Obsah inhibitoru [% hmot.]	Inhibitor
Kyselina akrylová	0,0180 – 0,0220	4-methoxyfenol
Methylakrylát	0,0010 – 0,0020	4-methoxyfenol
Ethylakrylát	0,0010 – 0,0020	4-methoxyfenol
n-Butylakrylát	0,0010 – 0,0020	4-methoxyfenol
2-Ethylhexylakrylát	0,0010 – 0,0020	4-methoxyfenol

Obsah rozpuštěného kyslíku ve vyráběných produktech je pro funkci některých inhibitorů, jako například 4-methoxyfenol a p-hydrochinon, významným faktorem. Obsah rozpuštěného kyslíku v kapalně fázi v koncentraci do 1 mg/litr je dostatečný a v technologickém procesu je zajišťován dávkováním inhibičního vzduchu a jeho koncentrace je sledována nad hladinou v zařízení a skladovacích zásobnících. Koncentrace plynného kyslíku nad hladinou kapalně fáze by se měla pohybovat v rozmezí 2,5 - 5 % obj. v závislosti na mezích výbušnosti přítomných směsí. U skladovacích a přepravních nádob není proto používána inertizace.

Skladovací teplota vyráběných produktů je udržována v rozmezí 15-25°C pro kyselinu akrylovou, 5-20°C pro methylakrylát a ethylakrylát, 10-25°C pro n-butylakrylát a 2-ethylhexylakrylát. Maximální povolená skladovací teplota je u kyseliny akrylové 30°C a pro estery kyseliny akrylové je 35°C.

V zimním období jsou přepravní nádoby plněny kyselinou akrylovou s teplotou min. 23°C. V neizolované nebo nevyhřívané přepravní nádobě je průměrný pokles teploty produktu 1°C/24 hod. Nelze však vyloučit, že při přepravě kyseliny akrylové nedojde k nepředpokládanému přerušení přepravy z důvodu poruchy, nehody apod.

V takovém případě může v zimním období dojít k poklesu teploty a následnému tuhnutí přepravované kyseliny akrylové (teplota tuhnutí 11,8-13,1°C). Kyselina akrylová začíná tuhnout nejdříve na stěnách nádob. Kyselina akrylová v pevném stavu obsahuje pouze nepatrné množství inhibitoru a žádný rozpuštěný kyslík, který je nezbytný pro správnou funkci inhibitoru. Inhibitor a kyslík zůstávají v kapalně kyselině akrylové (matečném louhu). Proto se nikdy nesmí odčerpávat žádná kapalina z nádoby s částečně ztuhlou kyselinou akrylovou. V případě úplného ztuhnutí obsahu nádoby s kyselinou akrylovou dochází v konečné fázi tuhnutí k vyloučení inhibitoru v pevném stavu, který zůstává přibližně uprostřed bloku pevné kyseliny akrylové.

Ztuhlá kyselina akrylová se musí opatrně vhodným postupem ohřát za použití teplé vody, jejíž teplota nesmí přesáhnout 35°C. Za žádných okolností se na roztavení nesmí používat vodní pára, elektrický ohřev nebo jiné intenzivní zdroje tepla, aby nedošlo k místnímu přehřátí.

U esterů kyseliny akrylové není nutné se touto problematikou zabývat z důvodu jejich dostatečně nízké teploty tuhnutí.

Tabulka 1-3 Vlastnosti 4-methoxyfenolu

Parametr	Hodnota
Skupenství (20°C, 101 325 Pa)	Pevná látka
Barva	bílá

Molární hmotnost	124,14 g/mol
Bod tání (101 325 Pa)	52,5°C
Bod varu (101 325 Pa)	246°C
Bod vzplanutí	124°C
Akutní toxicita LD50 krysa (orálně)	1600 mg/kg
Rozpustnost ve vodě (25°C, 101 325 Pa)	41 g/litr

Tabulka 1-4 Vlastnosti p-hydrochinonu

Parametr	Hodnota
Skupenství (20°C, 101 325 Pa)	Pevná látka
Barva	bílá
Molární hmotnost	110,11 g/mol
Bod tání (101 325 Pa)	172,3°C
Bod varu (101 325 Pa)	287°C
Bod vzplanutí	165°C
Akutní toxicita LD50 krysa (orálně)	375 mg/kg
Rozpustnost ve vodě (25°C, 101 325 Pa)	70 g/litr
Rozpustnost ve vodě (65°C, 101 325 Pa)	300 g/litr
Rozpustnost v kyselině akrylové (20°C, 101 325 Pa)	38 g/litr
Rozpustnost v methylakrylátu (20°C, 101 325 Pa)	120 g/litr
Rozpustnost v ethylakrylátu (20°C, 101 325 Pa)	105 g/litr
Rozpustnost v n-butylakrylátu (20°C, 101 325 Pa)	56 g/litr
Rozpustnost v methanolu (20°C, 101 325 Pa)	376 g/litr
Rozpustnost v ethanolu (20°C, 101 325 Pa)	476 g/litr

Tabulka 1-5 Vlastnosti fenothiazinu

Parametr	Hodnota
Skupenství (20°C, 101 325 Pa)	Pevná látka
Barva	žlutá
Molární hmotnost	199,277 g/mol
Bod tání (101 325 Pa)	184°C
Bod varu (101 325 Pa)	371,1°C
Bod varu (2 700 Pa)	235°C
Akutní toxicita LD50 krysa (orálně)	1370 mg/kg
Rozpustnost ve vodě (20°C, 101 325 Pa)	0,0041 g/litr
Rozpustnost ve vodě (90°C, 101 325 Pa)	0,0210 g/litr
Rozpustnost v kyselině akrylové (20°C, 101 325 Pa)	27 g/litr
Rozpustnost v methylakrylátu (20°C, 101 325 Pa)	95 g/litr
Rozpustnost v ethylakrylátu (20°C, 101 325 Pa)	115 g/litr
Rozpustnost v n-butylakrylátu (20°C, 101 325 Pa)	62 g/litr
Rozpustnost ve 2ethylhexylakrylátu (20°C, 101 325 Pa)	48 g/litr
Rozpustnost v toluenu (25°C, 101 325 Pa)	16,8 g/litr
Rozpustnost v benzenu (25°C, 101 325 Pa)	32,8 g/litr
Rozpustnost v ethanolu (25°C, 101 325 Pa)	34,4 g/litr
Rozpustnost v acetonu (25°C, 101 325 Pa)	254,3 g/litr
Rozpustnost v methylisobutylketonu (25°C, 101 325 Pa)	42,8 g/litr

Rozpustnost v trichlorethylenu (25°C, 101 325 Pa)	14,2 g/litr
Rozpustnost v N-methylpyrrolidonu (25°C, 101 325 Pa)	479 g/litr
Rozpustnost v n-hexanu (20°C, 101 325 Pa)	0,0041 g/litr

2. Vznik mimořádné situace

Vznik mimořádné situace při přepravě a skladování kyseliny akrylové a esterů kyseliny akrylové je převážně způsoben možnou spontánní polymerací. Jinými příčinami mimořádné situace jako je například únik produktů do pracovního nebo životního prostředí se zde zabývat nebudeme.

Pokud dojde v přepravní nádobě s kyselinou akrylovou nebo estery kyseliny akrylové ke zvýšení běžné teploty na teplotu 30°C, je nutné zahájit sledování průběhu teploty a okamžitě vyloučit poruchu instalovaného měření teploty nebo poruchu měření teploty neprodleně odstranit. Pro stabilní skladovací nádoby je hraniční teplota mimořádné situace u kyseliny akrylové 35°C a u esterů kyseliny akrylové 40°C.

Jestliže teplota v přepravní nebo skladovací nádobě po eliminaci vnějších zdrojů tepla i nadále stoupá, je nutné uvažovat o počátcích spontánní polymerace obsahu nádoby. Pokud dojde ke zvýšení teploty ve skladovací nebo přepravní nádobě na teplotu 45°C, je taková situace klasifikována jako mimořádná situace.

Při teplotách do 50°C je stále ještě doporučováno přidání inhibitoru v tuhém stavu, ale je to značně problematické doporučení. Při teplotách nad 50°C je dodatečné přidání účinného inhibitoru v tuhém stavu skutečně nevhodné a může být velmi nebezpečné, protože přidání nerozpuštěný inhibitor by mohl působit jako mechanická nečistota a dokonce podpořit rozvoj spontánní polymerace, čímž může dojít k dramatickému zhoršení situace.

V případě, že teplota v nádobě stoupá vyšší rychlostí než 5°C/hod., jedná se o spontánní polymeraci obsahu přepravní nebo skladovací nádoby a je nutné přijmout adekvátní postupy zásahu. Za žádných okolností by neměl nikdo přistupovat k nádobě, jejíž obsah již dosáhl teploty 50°C. Při dosažení teploty 60°C by měla být již zahájena okolní evakuace.

Když teplota v nádobě vzrůstá rychlostí menší než 5°C/hod, jedná se pravděpodobně o doběh působení eliminovaných vnějších nebo jiných zdrojů tepla a lze očekávat, že teplota v nádobě nakonec začne klesat. Jestliže teplota poklesne pod hodnotu 30°C, lze zrušit všechna přijatá opatření. Doporučujeme ovšem i nadále věnovat zvýšenou pozornost teplotě obsahu přepravní nebo skladovací nádoby.

3. Možnosti zastavení rozvoje mimořádné události

Přímý nástřik vody do skladovacího zásobníku je nejjednodušší způsob omezení nebo zastavení rozvoje mimořádné události v důsledku spontánní polymerace skladovaného produktu.

Přímý nástřik vody do skladovacího zásobníku je možné použít, pokud již nebylo dosaženo v zásobníku teploty v rozmezí 90 – 110°C. Při vyšších teplotách dochází k nebezpečnému pění a zvýšení produkce plynné fáze v důsledku odpařování přidávané vody.

Další možností zastavení rozvoje mimořádné události v důsledku spontánní polymerace je havarijní nástřik roztoku fenothiazinu v množství, které zajistí po rozmíchání v celém objemu výslednou koncentraci inhibitoru minimálně 300 ppm.

K havarijnímu nástřiku roztoku inhibitoru se přistupuje v okamžiku, kdy již není pochyb o průběhu spontánní polymerace v nádobě a kdy teplota v nádobě ještě nepřesáhla hranici 60°C.

Z praktického hlediska jsou pro havarijní nástřik roztoku inhibitoru používány rozpouštědlové systémy, kde rozpustnost fenothiazinu přesahuje 250 – 300 g/litr. Nástřik roztoku inhibitoru do nádoby je realizován přes pevné nebo teleskopické nástavce. Nástavce jsou opatřeny rozstřikovými hubicemi pro lepší a účinnější distribuci roztoku inhibitoru do objemu kyseliny akrylové a esterů kyseliny akrylové v přepravních a skladovacích nádobách. Rozmíchání roztoku inhibitoru je zabezpečeno různými typy

míchadel, které jsou umístěny v různých místech nádob. Rozšířeny jsou také pulzní způsoby rozmíchání.

4. Závěr

Přímý nástřik požární vody do skladovacích zásobníků byl v areálu Hexion a.s. realizován v roce 2015. Zahájení realizace havarijního nástřiku roztoku fenothiazinu do skladovacích zásobníků se připravuje na rok 2017.

Literatura

1. Technologický reglement DZ 4-1-P5-01-03 – Výroba kyseliny akrylové, Sokolov, 2003.
2. Technologický reglement DZ 4-1-P5-02-09 – Výroba esterů kyseliny akrylové, Sokolov, 2009.
3. Technologický reglement DZ 4-1-P5-07-07 – Provoz skladového hospodářství P5, Sokolov, 2007.
4. Technologický reglement DZ 4-1-P5-01/3-97 – Výroba kyseliny akrylové a jejích esterů, Sokolov, 1997.
5. Stanovisko k použití phenothiazinu č.VTÚ/02/2010 ze dne 4.2.2011 pro GŘ HZS ČR.
6. A Summary of Safety and Handling – Acrylic Acid, third edition: Compiled by BASF Corporation Celanese, Ltd., Elf Atochem North America, Inc., Rohm & Hass Company, Union Carbide Corporation, 2010.
7. KUČERA, M.: Mechanismus a kinetika polymerací, Academia, Praha 1984.
8. BAKER, W.E., COX, P.A., WESTINE, P.S., KULESZ, J.J., STREHLOW, R.A.: Explosion Hazards and Evaluation, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford-New York 1983.