



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **113842** (13) **C2**  
(51) МПК (2017.01)**C07C 51/38** (2006.01)**C07C 51/48** (2006.01)**C07C 57/04** (2006.01)**C08F 20/00**ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД**

<b>(21)</b> Номер заявки:	<b>а 2013 10759</b>	<b>(72)</b> Винахідник(и):	<b>Джонсон Девід Вільям (GB), Істхем Грехем Рональд (GB), Поляков Мартін (GB), Хаддл Томас Ендрю (GB)</b>
<b>(22)</b> Дата подання заявки:	<b>08.02.2012</b>	<b>(73)</b> Власник(и):	<b>ЛУСАЙТ ІНТЕРНЕТНЛ ЮК ЛІМІТЕД, Cumberland House, 15-17 Cumberland Place, Southampton, Hampshire SO15 2BG, United Kingdom (GB)</b>
<b>(24)</b> Дата, з якої є чинними права на винахід:	<b>27.03.2017</b>	<b>(74)</b> Представник:	<b>Шамріна Олена Олексіївна, реєстр. №141</b>
<b>(31)</b> Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	<b>1102249.8, 1110741.4</b>	<b>(56)</b> Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	<b>Magnus Carlsson et al. Study of the sequential conversion of citric to itaconic to methacrylic acid in near-critical and supercritical water // Industrial &amp; Engineering Chemistry Research, American Chemical Society, US. – 1994. - Vol. 33, no. 8. – P. 1989-1996 US 3962074 A, 08.06.1976 US 2504049 A, 11.04.1950</b>
<b>(32)</b> Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	<b>09.02.2011, 24.06.2011</b>		
<b>(33)</b> Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	<b>GB, GB</b>		
<b>(41)</b> Публікація відомостей про заявку:	<b>25.10.2013, Бюл.№ 20</b>		
<b>(46)</b> Публікація відомостей про видачу патенту:	<b>27.03.2017, Бюл.№ 6</b>		
<b>(86)</b> Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	<b>PCT/GB2012/050272, 08.02.2012</b>		

**(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ (МЕТ)АКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ І ПОХІДНИХ ТА ПОЛІМЕРИ, ОДЕРЖАНІ З НИХ****(57) Реферат:**

Описаний спосіб екстрагування (мет)акрилової кислоти з водного реакційного середовища у органічну фазу при контактуванні. Водне реакційне середовище утворювали з щонайменше одного основного каталізатора і щонайменше однієї дикарбонової кислоти, вибраної з малеїнової, фумарової, яблучної, ітаконової, цитраконової, мезаконової та цитрамалевої кислоти або їх суміші у водному розчині і містить основно-каталізовані продукти декарбоксілювання реакції у присутності основного каталізатора. Спосіб включає або додавання щонайменше однієї з згаданих дикарбонових кислот та/або її вихідної кислоти до водного реакційного середовища, підвищуючи екстракцію розчинником (мет)акрилової кислоти в органічний розчинник або підтримуючи рівень основного каталізатора відносно дикарбонової кислоти та/або вихідної кислоти при субстехіометричному рівні протягом процесу екстракції. Спосіб поширюється на спосіб одержання (мет)акрилової кислоти, її естерів і їх полімерів та співполімерів.

UA 113842 C2



Представлений винахід стосується способу одержання (мет)акрилової кислоти (що в цьому документі означає акрилової або метакрилової кислоти) або похідних, таких як їх естери шляхом декарбоксілювання певних кислот у присутності основних каталізаторів та екстракції продукту, представленого (мет)акриловою кислотою, з реакційного середовища.

5 Акрилова кислота (AA) і метакрилова кислота (MAA), та їх естери, зокрема, метиловий, етиловий та бутиловий естери, такі як етилакрилат, бутилакрилат, метилметакрилат (MMA) і бутилметакрилат є важливими мономерами у хімічній промисловості. Головне їх використання полягає в одержанні полімерів для різноманітних галузей застосування. Найбільш важливим полімерним застосуванням є застосування полімеру акрилової кислоти у його  
10 суперабсорбентах та естерів метакрилату і акрилату для поверхневих покриттів, і для виробництва високоякісних оптично прозорих пластиків, одержаних литтям, литтям під тиском або екструзійним пресуванням поліметилметакрилату (PMMA). Крім того, використовуються багато спів-полімерів AA та їх естерів, і MAA або MMA; важливими спів-полімерами є спів-полімери MMA з  $\alpha$ -метилстиролом, етилакрилатом і бутилакрилатом. Насьогодні AA, MMA та  
15 MAA виробляють повністю з нафтохімічної сировини.

Традиційно, MMA виробляють у великих промислових об'ємах за допомогою так званого шляху з використанням ацетонціангідрину. Спосіб є капіталоемким та передбачає одержання MMA з ацетону та ціаніду водню з високими витратами. Спосіб здійснюється шляхом утворення ацетонціаногідрину з ацетону і ціаніду водню: дегідратація цього проміжного продукту надає  
20 метакриламідсульфат, який потім гідролізують, одержуючи MAA. Проміжний ціаногідрин обробляють сірчаною кислотою, перетворюючи на сульфатний естер метакриламиду, метаноліз якого надає бісульфат амонію та MMA. Однак, цей спосіб є не тільки дорогим, окрім цього, обидва реагенти, сірчана кислота і ціанід водню потребують обережного і витратного поводження для безпечного ведення процесів виробництва, а процес призводить до одержання великого об'єму сульфату амонію як побічного продукту. Перетворення цього сульфату амонію  
25 або на придатне для застосування добриво, або зворотно на сірчану кислоту, потребує високих капітальних витрат на обладнання та значних енерговитрат.

Відомо, що у ще одному способі, альтернативно, виходять з ізобутилену або, еквівалентно, трет-бутанолового реагента, який потім оксидують з утворенням метакролеїну, а потім з  
30 утворенням MAA.

Покращений спосіб, який забезпечує високий вихід продукту і селективність, та в якому утворюється значно менше побічних продуктів, являє собою двостадійний процес, відомий як Альфа-процес. Стадію I описують у патентному документі у WO96/19434, і вона стосується застосування ліганду 1,2-біс-(ди-трет-бутилфосфінометил)бензолу на паладієвому каталізаторі  
35 у процесі карбонілювання етилену з утворенням метилпропіонату з високим виходом і селективністю. Заявник також розробив спосіб каталітичного перетворення метилпропіонату (MEP) на MMA з використанням формальдегіду. Прийнятим каталізатором для цього способу є цезієвий каталізатор на носії, наприклад, на діоксиді кремнію. Однак, хоча цей двостадійний спосіб має значні переваги у порівнянні з існуючими конкуруючими способами, реагенти, зокрема, етилен, в основному є фракціями природної сировини нафти та природного газу, хоча біоетанол є також придатним для використання як джерело етилену.  
40

Акрилову кислоту стандартно одержують оксидуванням пропену, який одержують виключно з використанням сировини, такої як нафта, газ або вугілля.

Як альтернативу викопним видам палива протягом багатьох років пропонували біомасу, не тільки як потенційний альтернативний енергетичний ресурс, але і як альтернативне джерело вихідної сировини для хімічного процесу. Відповідно, одним з очевидних рішень для відходу від залежності від викопних видів палива, є здійснення будь-якого з відомих способів одержання AA, MMA або MAA з використанням сировини, одержаної з біомаси.  
45

В цьому відношенні добре відомо, що синтетичний пальний газ (синтез-газ) (монооксид вуглецю і водень) може бути одержаний з біомаси, і в той же час із синтез-газу може бути одержаний метанол. На деяких промислових підприємствах виробляють метанол із синтез-газу на цій основі, наприклад, у Lausitzer Analytik GmbH Laboratorium für Umwelt und Brennstoffe Schwarze Pumpe у Німеччині та Biomethanol Chemie Holdings, Delfzijl, Нідерланди. Nouri і Tillman, оцінюючи застосування синтез-газу із біомаси для технологій одержання пластиків (BTP), (ESA-Report 2005:8 ISSN 1404-8167) дослідили ефективність використання метанолу,  
50 одержаного з газу для хімічного синтезу, як безпосередньої вихідної сировини для виробництва або ж для виробництва інших видів промислової сировини, такої як формальдегід. Існує також багато патентних і непатентних публікацій про одержання синтез-газу, придатного для виробництва хімічних речовин з біомаси.  
55

Виробництво етилену дегідруванням етанолу, одержаного з біомаси, також добре налагоджено на промислових підприємствах, особливо, у Бразилії.

Виробництво пропіонової кислоти шляхом карбонілювання етанолу і перетворення гліцерину, одержаного з біомаси, на молекули, такі як акролеїн і акрилова кислота також добре висвітлені у патентній літературі.

Таким чином, шлях виробництва етилену, монооксиду вуглецю і метанолу з біомаси є добре налагодженими промисловими напрямками виробництва. Хімічні речовини, одержані в результаті цього процесу, або реалізуються за тими ж технічними умовами, що і матеріали, одержані з нафти/газу, або використовуються в процесах, де є необхідною аналогічна чистота продукту.

Таким чином, у принципі, не існує перешкоди для здійснення згаданого вище, так званого Альфа-процесу, для виробництва метилпропіонату з сировини, одержаної з біомаси. Фактично, використання в цьому процесі простої сировини, такої як етилен, монооксид вуглецю і метанол, роблять біомасу, мабуть, ідеальним кандидатом для використання.

В цьому смислі, патентний документ WO2010/058119 має явне відношення до використання сировини з біомаси для описаного вище Альфа-процесу і каталітичного перетворення одержаного метилпропіонату (MEP) на MMA, використовуючи формальдегід. Ці MEP і формальдегід як сировина можуть бути одержані з джерела біомаси, як було зазначено вище. Однак, таке рішення все ж таки передбачає значну обробку і очищення джерела біомаси для одержання промислової сировини, і ці стадії обробки передбачають значне використання викопних видів палив.

Крім того, для Альфа-процесу потрібно зібрати в одній місцевості різноманітні види промислової сировини, що може призвести до проблем його придатності. У зв'язку з цим, було б вигідним, якщо б у будь-якому біохімічному способі можна було б уникнути використання різноманітних видів промислової сировини, або використовувати їх у меншій кількості.

Акрилову кислоту стандартно одержують окисдуванням пропену, який одержують виключно з використанням сировини, такої як нафта, газ або вугілля.

Таким чином, як і раніше, існує потреба у покращеному варіанті одержання джерела акрилових мономерів, таких як AA, MMA та MAA з альтернативного невикопного виду палива.

У документі PCT/GB2010/052176 описаний спосіб виробництва водних розчинів акрилатів і метакрилатів відповідно з розчинів яблучної і цитрамалевої кислот та їх солей.

Carlsson et al. Ind. Eng. Chem. Res. 1994, 33, 1989-1996 розкрив декарбоксилювання ітаконової кислоти з утворенням MAA при високих температурах порядку 360 °C та з 70 % максимальним виходом, де кислота присутня у вигляді основної солі, наприклад, ітатонату натрію. На жаль, Carlsson не розкриває будь-якої методики очищення для відновлення MAA з реакційного середовища. Carlsson розкриває, що з підвищенням концентрації натрієвої солі, підвищується активність реакції розкладання, у порівнянні з вільною кислотою. Селективність падає, оскільки перед розкладанням у розчині підвищується концентрація ітаконової кислоти.

У патенті США 4142058 описується екстракція метакрилової кислоти з кислих водних розчинів, з використанням MMA і толуолу за умов процесу протитечії. Водна фаза відкидається. У патенті США 3968153 описується екстракція акрилової та/або метакрилової кислоти з водної фази, використовуючи метилетилкетон і ксилоли. У патенті США 4956493 описується екстракція метакрилової кислоти з її водного розчину, з використанням як розчинника насиченого аліфатичного вуглеводневого ланцюга, що містить 6-9 атомів вуглецю. Ксилол і толуол згадуються як проблематичні. У EP 710643 описується використання органічного розчинника для екстракції метакрилової кислоти з її водного розчину і обробка органічного екстракту водою для сприяння видаленню з екстракту кислот з близькими точками кипіння, цитраконової і малеїнової кислоти. У патентах США 4879412 і Японії 193740/1989 обговорюється обробка органічної фази основною іонообмінною смолою, а у патенті США 5196578 описується подібний спосіб, з використанням амінів. Способи є проблематичними, тому що в них передбачаються додаткові домішки, і можуть привести до побічних продуктів, що викликає полімеризацію метакрилової кислоти, приводячи до поломки обладнання.

Фахівцям в даній галузі зрозуміло, що умови одержання розчину відповідно до досліджень Carlsson et al є не придатними для наступної екстракції розчинником через низьку концентрацію MAA і високу концентрацію основи. Основні солі AA і MAA мають високу розчинність у воді і дуже низьку розчинність в органічних розчинниках.

Несподівано, тепер було знайдено, що AA і MAA можуть бути екстраговані з водного середовища реакції декарбоксилювання у присутності основного каталізатора, з неочікувано покращеним виходом. Крім того, спосіб екстракції дозволяє повторно використовувати у реакції декарбоксилювання основні розчини після екстракції, таким чином, щоб безперервний процес

декарбоксилювання і екстракції, з одержанням АА і МАА з ди- і три- карбонових кислот, міг бути забезпечений з однократним додаванням основи, в результаті чого реакція у присутності основного каталізатора може здійснюватись безперервно.

Відповідно до першого аспекту представленого винаходу пропонується спосіб екстрагування (мет)акрилової кислоти з водного реакційного середовища, яке утворене з щонайменше одного основного каталізатора і щонайменше однієї дикарбонової кислоти, вибраної з малеїнової, фумарової, яблучної, ітаконової, цитраконової, мезаконової і цитрамалевої кислоти або їх сумішей у водному розчині і, що містить їх продукти декарбоксилювання в умовах присутності основного каталізатора, включаючи (мет)акрилову кислоту та/або основну сіль (мет)акрилату, спосіб, що включає стадії введення органічного розчинника до згаданого водного реакційного середовища для екстракції розчинником (мет)акрилової кислоти в органічну фазу, де спосіб, відрізняється тим, що в цьому способі додають додаткову кількість щонайменше однієї з згаданих дикарбонових кислот та/або їх вихідних кислот до згаданого водного реакційного середовища, підвищуючи екстракцію розчинником (мет)акрилової кислоти в органічну фазу.

Переважно, концентрація (мет)акрилової кислоти у екстрагованій водній фазі складає щонайменше 0,05 моль  $\text{дм}^{-3}$ , більш переважно, щонайменше 0,1 моль  $\text{дм}^{-3}$ , найбільш переважно, щонайменше 0,2 моль  $\text{дм}^{-3}$ , особливо, щонайменше 0,3 або 0,4 моль  $\text{дм}^{-3}$ . При періодичній реакції, ця концентрація застосовується до реакційного середовища на початку екстракції кожної серії реакції, а у безперервному процесі - тільки в момент початку екстракції. Концентрація (мет)акрилової кислоти наприкінці екстракції буде залежати від кількості стадій, але переважно буде складати нижче 50 %, більш переважно 30 %, найбільш переважно 20 % від початкового рівня.

Як правило, концентрації (мет)акрилової кислоти при цих рівнях приводять до кращої екстракції у органічну фазу.

Як правило, молярна концентрація основного каталізатора у водному реакційному середовищі протягом екстракції із нього (мет)акрилової кислоти складає  $\leq$  загальної концентрації в ньому кислоти моль/моль, більш переважно, молярна концентрація основного каталізатора  $\leq 75$  % моль/моль загальної концентрації кислоти протягом екстракції, найбільш переважно, молярна концентрація основного каталізатора у водному реакційному середовищі протягом екстракції з нього (мет)акрилової кислоти складає  $\leq$  концентрації не (мет)акрилової кислоти моль/моль, більш особливо,  $\leq 80$  % концентрації не (мет)акрилової кислоти моль/моль протягом екстракції.

Переважно, молярний рівень основного каталізатора по відношенню до згаданої щонайменше однієї дикарбонової кислоти та/або її вихідної кислоти підтримують на субстехіометричному рівні по відношенню до утвореної протягом процесу екстракції їх першої кислотної солі, і відповідно визначають кількість доданої дикарбонової кислоти.

Прийнятними сумішами дикарбонової кислоти для одержання метакрилової кислоти є ітаконова, цитрамалева, цитраконова та мезаконова кислота, більш переважно, ітаконова, цитрамалева та цитраконова кислота. Прийнятними сумішами дикарбонової кислоти для одержання акрилової кислоти є малеїнова, фумарова та яблучна кислота, більш переважно, яблучна кислота.

Як правило, процес екстракції не потребує додавання до водної фази будь-яких привнесених ззовні агентів, для того щоб водна фаза могла б легко та ефективно повторно використовуватись у середовищі реакції декарбоксилювання для наступного декарбоксилювання, за умов присутності основного каталізатора при наступній екстракції. Таким чином, зовсім не потрібно або потрібна невелика кількість додаткової основи для подальшої обробки дикарбонової кислоти, для одержання (мет)акрилової кислоти. Рівнозначно, до системи додавали тільки ті дикарбонові кислоти та/або вихідні кислоти, які залучені у процес одержання (мет)акрилової кислоти або ті кислоти, що утворилися в процесі одержання. Ніякої привнесеної ззовні неорганічної кислоти не потрібно.

Відповідно до другого аспекту представленого винаходу пропонується спосіб екстрагування (мет)акрилової кислоти з водного реакційного середовища, де водне реакційне середовище утворено щонайменше з одного основного каталізатора і щонайменше однієї дикарбонової кислоти, вибраної з фумарової, малеїнової, яблучної, ітаконової, цитраконової, мезаконової або цитрамалевої кислоти, або їх сумішей у водному розчині і, що містить їх продукти декарбоксилювання в умовах присутності основного каталізатора, включаючи (мет)акрилову кислоту або основну сіль (мет)акрилату, спосіб, що включає стадії введення органічного розчинника до водного реакційного середовища для екстракції розчинником (мет)акрилової кислоти в органічну фазу, який відрізняється тим, що молярний рівень основного каталізатора

по відношенню до згаданої щонайменше однієї дикарбонової кислоти та/або її вихідної кислоти підтримують на субстехіометричному рівні по відношенню до утвореної протягом процесу екстракції їх першої кислотної солі.

Відповідно до ще одного аспекту представленого винаходу пропонується спосіб екстрагування (мет)акрилової кислоти з водного реакційного середовища у органічну фазу, що контактують, де водне реакційне середовище утворено щонайменше з одного основного каталізатора і щонайменше однієї дикарбонової кислоти, вибраної з фумарової, малеїнової, яблучної, ітаконової, цитраконової, мезаконової або цитрамалевої кислоти, або їх сумішей у водному розчині і містить їх продукти декарбоксилювання в умовах присутності основного каталізатора, включаючи (мет)акрилову кислоту або основну сіль (мет)акрилату, а органічна фаза містить прийнятний органічний розчинник для згаданої (мет)акрилової кислоти, який відрізняється тим, що у водному реакційному середовищі відносний рівень основного каталізатора по відношенню до згаданої щонайменше однієї дикарбонової кислоти та/або її вихідної кислоти підтримують на субстехіометричному рівні по відношенню до утвореної протягом щонайменше частини процесу екстракції їх першої кислотної солі.

Відповідно до ще одного аспекту представленого винаходу пропонується спосіб екстрагування (мет)акрилової кислоти з водного реакційного середовища, де водне реакційне середовище утворено щонайменше з одного основного каталізатора і щонайменше однієї дикарбонової кислоти, вибраної з малеїнової, фумарової, яблучної, ітаконової, цитраконової, мезаконової або цитрамалевої кислоти, або їх сумішей у водному розчині і містить їх продукти декарбоксилювання в умовах присутності основного каталізатора, включаючи (мет)акрилову кислоту та/або основну сіль (мет)акрилату, спосіб, що включає стадію екстракції розчинником (мет)акрилової кислоти в органічну фазу, що містить органічний розчинник, що контактує зі згаданим водним реакційним середовищем, де спосіб відрізняється тим, що в цьому способі додають додаткову кількість щонайменше однієї з згаданих дикарбонових кислот та/або її вихідної кислоти, до згаданого водного реакційного середовища, що містить їх згадані продукти декарбоксилювання у присутності основного каталізатора, підвищуючи екстракцію розчинником (мет)акрилової кислоти в органічну фазу.

Переважно, спосіб будь-якого, з наведених в цьому документі аспектів, включає стадію відділення органічної фази від водної фази після екстракції з наступною подальшою обробкою органічної фази, з виділенням (мет)акрилової кислоти, екстрагованої в процесі екстракції з органічного розчинника. Прийнятною обробкою органічної фази є шлях перегонки, з одержанням (мет)акрилової кислоти.

Буде зрозуміло, що дикарбонова кислота, яка є двоосновною кислотою, може утворювати першу кислотну сіль і другу сіль з основою, і відповідно слід розуміти, що термін перша кислотна сіль не відноситься до солі з другою або ще одною кислотною групою на дикарбоновій кислоті або її попередника, а тільки до першої кислотної солі, що утворюється.

Як правило, підтримуючи основу на субстехіометричних рівнях першої кислотної солі по відношенню до рівня дикарбонової кислоти та/або вихідної кислоти у водному середовищі/реакційному середовищі, покращували екстракцію (мет)акрилової кислоти у прийнятний органічний розчинник.

Переважно, у випадку розкладання кислот для утворення МАА, органічний розчинник є привнесеним органічним розчинником по відношенню до водного/реакційного середовища.

Переважно, щонайменше деяка кількість цитраконової кислоти присутня у водному середовищі. Як правило, це покращує екстракцію. Однак, на сьогодні найбільш прийнятною кислотою є ітаконова кислота, завдяки її наявності у продажу, або цитрамалева кислота.

Прийнятною вихідною кислотою є кислота, яка може бути використана повторно, з одержанням однієї або декількох згаданих дикарбонових кислот. Типово, вихідна кислота буде розкладатись при прийнятних умовах температури і тиску, з одержанням згаданих дикарбонових кислот. Відповідно, вихідна кислота може вважатись джерелом дикарбонової кислоти. Слід розуміти, що основний каталізатор вже присутній, так що розкладання вихідної кислоти переважно може бути каталізоване основою за таких прийнятних умов. Прийнятною вихідною кислотою для ітаконової, цитраконової, мезаконової або цитрамалевої кислот є лимонна кислота, яка може бути дегідратована та декарбоксильована, з одержанням щонайменше однієї ітаконової, цитраконової, мезаконової кислот, або декарбоксильована, з одержанням цитрамалевої кислоти. Ця реакція відбувається за прийнятних умов температури і тиску, та необов'язково у присутності основного каталізатора без необхідності додаткового окремого каталізатора. Однак, було виявлено, що додавання лимонної кислоти до водного середовища/реакційного середовища перед екстракцією, також допомагає екстракції додаткової кількості метакрилової кислоти, і в той же час без введення також привнесеного реагента, який

потребує видалення з водного середовища/реакційного середовища, тому що лимонна кислота може потім бути піддана обробці з подальшим утворенням більшої кількості дикарбонової кислоти і відповідно метакрилової кислоти у безперервному процесі.

Відповідно до ще одного аспекту представленого винаходу пропонується спосіб одержання (мет)акрилової кислоти що включає стадії:

- одержання водного середовища з щонайменше одного основного каталізатора і щонайменше однієї дикарбонової кислоти, вибраної з фумарової, малеїнової, яблучної, ітаконової, цитраконової, мезаконової або цитрамалевої кислоти, або їх сумішей;

- декарбоксилування щонайменше однієї дикарбонової кислоти у присутності щонайменше одного основного каталізатора за прийнятних умов температури і тиску, з одержанням (мет)акрилової кислоти та/або її основних солей у водному середовищі;

- введення органічного розчинника до згаданого водного середовища для екстракції розчинником (мет)акрилової кислоти в органічну фазу;

- який відрізняється тим, що рівень основного каталізатора по відношенню до згаданої щонайменше однієї дикарбонової кислоти та/або її вихідної кислоти підтримують на субстехіометричному рівні по відношенню до утвореної протягом процесу екстракції їх першої кислотної солі.

У будь-якому, з наведених в цьому документі аспектів, органічний розчинник може бути введений до водного середовища перед або після декарбоксилування.

Переважає чиним, субстехіометричний рівень підтримують, після, при необхідності, при здійсненні продовження реакції шляхом додавання кислоти, протягом щонайменше частини процесу екстракції, яку здійснюють після стадії декарбоксилування.

Відповідно до четвертого аспекту представленого винаходу пропонується спосіб одержання (мет)акрилової кислоти, що включає стадії:

- одержання водного середовища з щонайменше одного основного каталізатора і щонайменше однієї дикарбонової кислоти, вибраної з фумарової, малеїнової, яблучної, ітаконової, цитраконової, мезаконової або цитрамалевої кислоти, або їх сумішей;

- декарбоксилування щонайменше однієї дикарбонової кислоти у присутності щонайменше одного основного каталізатора за прийнятних умов температури і тиску, для одержання (мет)акрилової кислоти та/або її основних солей у водному середовищі;

- введення органічного розчинника до згаданого водного середовища для екстракції розчинником (мет)акрилової кислоти в органічну фазу;

- який відрізняється стадією додавання додаткової кількості щонайменше однієї з згаданих дикарбонових кислот та/або її вихідної кислоти до згаданого водного середовища, переважно, після стадії декарбоксилування, підвищуючи екстракцію розчинником (мет)акрилової кислоти в органічну фазу.

Як правило, відповідно до деяких втілень винаходу, можливо також підтримувати рівень основного каталізатора по відношенню до згаданої щонайменше однієї дикарбонової кислоти та/або її вихідної кислоти на субстехіометричному рівні по відношенню до утвореної протягом декарбоксилування їх першої кислотної солі.

Прийнятні органічні розчинники для екстракції (мет)акрилової кислоти включають вуглеводневі розчинники або оксигеновані розчинники, зокрема  $C_4$ - $C_{20}$  вуглеводневі розчинники. Вуглеводневі розчинники можуть бути аліфатичними, ароматичними або частково ароматичними, насиченими або ненасиченими, циклічними, ациклічними або частково циклічними, нерозгалуженими або розгалуженими. Оксигеновані розчинники можуть бути естерами, етерами або кетонами. Прийнятні розчинники включають толуол, бензол, етилбензол, ксилол, триметилбензол, октан, гептан, гексан, пентан, циклопентан, циклогексан, циклогептан, циклооктан, циклогексен, метилциклогексан, метилетилкетон, метилметакрилат або їх суміші. Можуть також використовуватись іонні рідини, які є незмішуваними з водою.

Переважною сумішшю розчинників для екстракції МАА є  $C_4$  –  $C_{20}$  вуглеводневий розчинник і ММА. Переважні суміші містять 1-40 % ММА, більш типово, 5-30 % ММА у співвідношенні до вуглеводневого(их) розчинника(ів). Переважними вуглеводневими розчинниками для цієї цілі є толуол і ксилоли.

Однак, як екстрагувальному розчиннику перевага надається використанню тільки  $C_4$ - $C_{20}$  вуглеводнів або окремо, або у суміші з іншими вуглеводнями. Переважно, відносна (статична) діелектрична проникність вуглеводня або кожного з вуглеводнів у суміші вуглеводнів складає менше ніж 20, більш переважно, менше ніж 8, найбільш переважно, менше ніж 3 при 20 °C і атмосферному тиску. Відповідно, перевага надається вуглеводням, що мають відносну (статичну) діелектричну проникність в інтервалі значень 1,6-20, більша перевага в інтервалі значень 1,7-8, найбільша перевага, в інтервалі значень 1,8-3 при 20 °C та атмосферному тиску.

Переважні розчинники і суміші для екстракції АА мають відносну (статичну) діелектричну проникність менше ніж 20, більш переважно, менше ніж 10, найбільш переважно, менше ніж 7 при 20 °С та атмосферному тиску. Типово, відносна (статична) діелектрична проникність складає щонайменше 1,6, більш типово, щонайменше, 2,0, найбільш типово, щонайменше, 2,3.

Відповідно, перевага надається розчинникам, що мають відносну (статичну) діелектричну проникність в інтервалі значень 1,6-20, більша перевага - в інтервалі значень 2,0-10, найбільша перевага - в інтервалі значень 2,2 – 8, для всіх при 20 °С та атмосферному тиску.

Реагенти, що представляють собою дикарбонову(і) кислоту(и) і основний каталізатор, не є єдиними сполуками, присутніми у водному середовищі/реакційному середовищі. Дикарбонова(і) кислота(и) разом з будь-якими іншими сполуками, присутніми у реакції, як правило, знаходяться у водному розчині протягом термічного декарбоксилування, у присутності основного каталізатора.

Переважно, декарбоксилування у присутності основного каталізатора щонайменше однієї дикарбонової кислоти здійснюється при температурі менше ніж 350 °С, типово, менше ніж 330 °С, більш переважно, при до 310 °С, найбільш переважно при до 300 °С. У будь-якому випадку, переважна нижча температура для процесу декарбоксилування представленого винаходу складає 200 °С. Переважні інтервали значень температури для процесу декарбоксилування представленого винаходу знаходяться між 200 і до 349 °С, більш переважно, між 220 і 320 °С, найбільш переважно, між 240 і 310 °С, особливо між 240 і 290 °С. Особливо переважний інтервал значень температури становить 240-275 °С, найбільш особливо, 245-275 °С.

Реакція декарбоксилування у присутності основного каталізатора відбувається при температурі, при якій водне середовище/реакційне середовище знаходиться у рідкій фазі. Типово, водне середовище/реакційне середовище є водним розчином.

Переважно, декарбоксилування у присутності основного каталізатора відбувається з реагентами, що представляють собою дикарбонову кислоту і переважно основний каталізатор, у водному розчині.

Як правило, здійснення декарбоксилування при нижчих температурах запобігає утворенню значної кількості побічних продуктів, з видаленням яких можуть виникнути складнощі та, які можуть викликати проблеми при наступному очищенні і переробці у процесі промислового виробництва. Таким чином, спосіб забезпечує вражаюче покращену селективність у цьому інтервалі значень температур. Крім того, при декарбоксилуванні при нижчій температурі витрачається менше енергії і, таким чином, утворюється менший вуглецевий слід, ніж при декарбоксилуваннях при вищій температурі.

Переважно, стадія екстракції (мет)акрилової кислоти відбувається при значенні температур, що є нижче ніж, або дорівнюють температурам при декарбоксилуванні, як докладно викладено вище, більш переважно, однак при менше ніж 100 °С, найбільш переважно, при менше ніж 80 °С, особливо при менш ніж 60 °С. У будь-якому випадку, переважна нижча температура для стадії екстракції представленого винаходу складає -10 °С, більш переважно, 0 °С. Переважні інтервали значень температур для стадії екстракції представленого винаходу становлять між -10 і до 349 °С, більш переважно, між -10 і 100 °С, найбільш переважно, між 0 і 80 °С, особливо між 10 і 60 °С, більш особливо 30-50 °С.

Стадія екстракції відбувається при температурі, при якій органічна і водна фази знаходяться у рідкій фазі.

Відповідно, стадія екстракції відбувається при тиску, при якому органічна і водна фази знаходяться у рідкій фазі, як правило, екстракція відбувається при атмосферному тиску.

Дикарбонові кислоти є доступними з джерел невикопного палива. Наприклад, ітаконову, цитрамалеву, цитраконову або мезаконову кислоти можна було б одержувати з вихідних кислот, таких як лимонна кислота або ізолимонна кислота шляхом дегідратації та декарбоксилування при прийнятно високих температурах, або із аконітової кислоти шляхом декарбоксилування при прийнятно високих температурах. Слід прийняти до уваги, що основний каталізатор вже присутній, так що вихідна кислота може бути піддана дегідратації та/або розкладанню у присутності основного каталізатора. Лимонна кислота та ізолимонна кислота можуть бути одержані за допомогою відомих способів ферментації, а аконітова кислота може бути одержана з первинних кислот. Відповідно, спосіб згідно з винаходом, в тій або іншій мірі сприяє забезпеченню біологічного або частково біологічного шляху для продукування (мет)акрилатів безпосередньо при зведенні до мінімуму залежності від викопних видів палива.

Патент США 5849301 розкриває спосіб одержання яблучної і фумарової кислот із глюкози. Патент США 5766439 розкриває спосіб одержання малеїнової кислоти. Яблучна кислота також є доступною з екстракції продуктів сільськогосподарського виробництва, таких як яблучний сік.



Для підтримання реагентів у рідкій фазі при зазначених вище температурних умовах реакцію декарбоксилювання щонайменше однієї дикарбонової кислоти здійснюють при прийнятних величинах тиску, вище атмосферного тиску. Прийнятні значення тиску, при яких реагенти будуть підтримуватись у рідкій фазі у зазначених вище інтервалах температур складають більше, ніж 200 псі, більш прийнятно, більше, ніж 300 псі, найбільш прийнятно, більше, ніж 450 псі, і у будь-якому випадку необхідний більш високий тиск, вищий ніж той, нижче якого реакційне середовище буде кипіти. Не існує верхньої границі тиску, але фахівець в даній галузі буде працювати в межах практичного обмеження і в межах можливостей апаратури, наприклад, при менш, ніж 10000 псі, більш типово, при менш, ніж 5000 псі, найбільш типово, при менш, ніж 4000 псі.

Переважаючим чином, зазначена вище реакція декарбоксилювання відбувається при тиску між приблизно 200 і 10000 псі. Більш переважно, реакція відбувається при тиску між приблизно 300 і 5000 псі і ще більш переважніше між приблизно 450 і 3000 псі.

У переважному втіленні, зазначена вище реакція відбувається при тиску, при якому водне середовище/реакційне середовище знаходиться у рідкій фазі.

У переважному втіленні, зазначена вище реакція відбувається при температурі і тиску, при яких водне середовище/реакційне середовище знаходиться у рідкій фазі.

Як зазначено вище, каталізатор є основним каталізатором.

Переважаючим чином, каталізатор містить джерело  $\text{OH}^-$  іонів. Переважаючим чином, основний каталізатор містить оксид, гідроксид, карбонат, ацетат (етаноат), алкоксид, гідрокарбонат металу, або сіль, здатних до розкладання ди- або три- карбонової кислоти, або одну з наведених вище сполук четвертинного амонію; більш переважно оксид, гідроксид, карбонат, ацетат, алкоксид, гідрокарбонат металу Групи I або Групи II, або сіль металу ди- або три- карбонової кислоти, або (мет)акрилової кислоти. Основний каталізатор може також містити один або більше амінів.

Переважаючим чином, основний каталізатор вибирають з одного або декількох наступних:  $\text{LiOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CsOH}$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ,  $\text{RbOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiHCO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{RbHCO}_3$ ,  $\text{CsHCO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{Sr}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Rb}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{Li}(\text{OR}^1)$ ,  $\text{Na}(\text{OR}^1)$ ,  $\text{K}(\text{OR}^1)$ ,  $\text{Rb}(\text{OR}^1)$ ,  $\text{Cs}(\text{OR}^1)$ ,  $\text{Mg}(\text{OR}^1)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OR}^1)_2$ ,  $\text{Sr}(\text{OR}^1)_2$ ,  $\text{Ba}(\text{OR}^1)_2$ ,  $\text{NH}_4(\text{OR}^1)$ , де  $\text{R}^1$  представляє собою будь-яку  $\text{C}_1\text{-C}_6$  розгалужену, нерозгалужену або циклічну алکیلну групу, необов'язково заміщену однією або декількома функціональними групами;  $\text{NH}_4(\text{RCO}_2)$ ,  $\text{Li}(\text{RCO}_2)$ ,  $\text{Na}(\text{RCO}_2)$ ,  $\text{K}(\text{RCO}_2)$ ,  $\text{Rb}(\text{RCO}_2)$ ,  $\text{Cs}(\text{RCO}_2)$ ,  $\text{Mg}(\text{RCO}_2)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{RCO}_2)_2$ ,  $\text{Sr}(\text{RCO}_2)_2$  або  $\text{Ba}(\text{RCO}_2)_2$ , де  $\text{RCO}_2$  вибирають з малату, фумарату, малеату, цитрамалату, мезаконату, цитраконату, ітаконату, цитрату, оксалату та метакрилату;  $(\text{NH}_4)_2(\text{CO}_2\text{RCO}_2)$ ,  $\text{Li}_2(\text{CO}_2\text{RCO}_2)$ ,  $\text{Na}_2(\text{CO}_2\text{RCO}_2)$ ,  $\text{K}_2(\text{CO}_2\text{RCO}_2)$ ,  $\text{Rb}_2(\text{CO}_2\text{RCO}_2)$ ,  $\text{Cs}_2(\text{CO}_2\text{RCO}_2)$ ,  $\text{Mg}(\text{CO}_2\text{RCO}_2)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{CO}_2\text{RCO}_2)_2$ ,  $\text{Sr}(\text{CO}_2\text{RCO}_2)_2$ ,  $\text{Ba}(\text{CO}_2\text{RCO}_2)_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2(\text{CO}_2\text{RCO}_2)$ , де  $\text{CO}_2\text{RCO}_2$  вибирають з малату, фумарату, малеату, цитрамалату, мезаконату, цитраконату, ітаконату та оксалату;  $(\text{NH}_4)_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)$ ,  $\text{Li}_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)$ ,  $\text{Na}_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)$ ,  $\text{K}_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)$ ,  $\text{Rb}_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)$ ,  $\text{Cs}_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)$ ,  $\text{Mg}_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)_2$ ,  $\text{Ca}_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)_2$ ,  $\text{Sr}_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)_2$ ,  $\text{Ba}_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)_2$ ,  $(\text{NH}_4)_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)$ , де  $\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2$  вибирають з цитрату, ізоцитрату та аконітату; метиламіну, етиламіну, пропіламіну, бутиламіну, пентиламіну, гексиламіну, циклогексиламіну, аніліну; та  $\text{R}_4\text{NOH}$ , де  $\text{R}$  вибирають з метилу, етилпропілу, бутилу. Більш переважно, основу вибирають з однієї або декількох наступних:  $\text{LiOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CsOH}$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ,  $\text{RbOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiHCO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{RbHCO}_3$ ,  $\text{CsHCO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{Sr}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Rb}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}$ , ;  $\text{NH}_4(\text{RCO}_2)$ ,  $\text{Li}(\text{RCO}_2)$ ,  $\text{Na}(\text{RCO}_2)$ ,  $\text{K}(\text{RCO}_2)$ ,  $\text{Rb}(\text{RCO}_2)$ ,  $\text{Cs}(\text{RCO}_2)$ ,  $\text{Mg}(\text{RCO}_2)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{RCO}_2)_2$ ,  $\text{Sr}(\text{RCO}_2)_2$  або  $\text{Ba}(\text{RCO}_2)_2$ , де  $\text{RCO}_2$  вибирають з малату, фумарату, малеату, ітаконату, цитрату, оксалату, метакрилату;  $(\text{NH}_4)_2(\text{CO}_2\text{RCO}_2)$ ,  $\text{Li}_2(\text{CO}_2\text{RCO}_2)$ ,  $\text{Na}_2(\text{CO}_2\text{RCO}_2)$ ,  $\text{K}_2(\text{CO}_2\text{RCO}_2)$ ,  $\text{Rb}_2(\text{CO}_2\text{RCO}_2)$ ,  $\text{Cs}_2(\text{CO}_2\text{RCO}_2)$ ,  $\text{Mg}(\text{CO}_2\text{RCO}_2)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{CO}_2\text{RCO}_2)_2$ ,  $\text{Sr}(\text{CO}_2\text{RCO}_2)_2$ ,  $\text{Ba}(\text{CO}_2\text{RCO}_2)_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2(\text{CO}_2\text{RCO}_2)$ , де  $\text{CO}_2\text{RCO}_2$  вибирають з малату, фумарату, малеату, цитрамалату, мезаконату, цитраконату, ітаконату, оксалату;  $(\text{NH}_4)_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)$ ,  $\text{Li}_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)$ ,  $\text{Na}_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)$ ,  $\text{K}_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)$ ,  $\text{Rb}_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)$ ,  $\text{Cs}_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)$ ,  $\text{Mg}_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)_2$ ,  $\text{Ca}_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)_2$ ,  $\text{Sr}_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)_2$ ,  $\text{Ba}_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)_2$ ,  $(\text{NH}_4)_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)$ , де  $\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2$  вибирають з цитрату, ізоцитрату; гідроксиду тетраметиламонію та гідроксиду тетраетиламонію. Найбільш переважно, основу вибирають з однієї або декількох наступних:  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CsOH}$ ,  $\text{RbOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4(\text{RCO}_2)$ ,  $\text{Na}(\text{RCO}_2)$ ,  $\text{K}(\text{RCO}_2)$ ,  $\text{Rb}(\text{RCO}_2)$ ,  $\text{Cs}(\text{RCO}_2)$ ,  $\text{Mg}(\text{RCO}_2)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{RCO}_2)_2$ ,  $\text{Sr}(\text{RCO}_2)_2$  або  $\text{Ba}(\text{RCO}_2)_2$ , де  $\text{RCO}_2$  вибирають з малату,

фумарату, малеату, ітаконату, цитрату, оксалату, (мет)акрилату;  $(\text{NH}_4)_2(\text{CO}_2\text{RCO}_2)$ ,  $\text{Na}_2(\text{CO}_2\text{RCO}_2)$ ,  $\text{K}_2(\text{CO}_2\text{RCO}_2)$ ,  $\text{Rb}_2(\text{CO}_2\text{RCO}_2)$ ,  $\text{Cs}_2(\text{CO}_2\text{RCO}_2)$ ,  $\text{Mg}(\text{CO}_2\text{RCO}_2)$ ,  $\text{Ca}(\text{CO}_2\text{RCO}_2)$ ,  $(\text{NH}_4)_2(\text{CO}_2\text{RCO}_2)$ , де  $\text{CO}_2\text{RCO}_2$  вибирають з малату, фумарату, малеату, цитрамалату, мезаконату, цитраконату, ітаконату, оксалату;  $(\text{NH}_4)_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)$ ,  $\text{Na}_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)$ ,  $\text{K}_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)$ ,  $\text{Rb}_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)$ ,  $\text{Cs}_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)$ ,  $\text{Mg}_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)_2$ ,  $\text{Ca}_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)_2$ ,  $(\text{NH}_4)_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)$ , де  $\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2$  вибирають з цитрату, ізоцитрату; та гідроксиду тетраметиламонію.

Каталізатор може бути гомогенним або гетерогенним. В одному втіленні, каталізатор може бути розчиненим у рідкій реакційній фазі. Однак, каталізатор може бути суспендований на твердому носії, через який може проходити реакційна фаза. В такій ситуації, реакційна фаза переважно підтримується у рідкій фазі, більш переважно, у водній фазі.

Переважним чином, ефективне молярне співвідношення іони  $\text{OH}^-$  основи:кислота для реакції декарбоксилювання становить між 0,001-2:1, більш переважно, 0,01-1,2:1, найбільш переважно, 0,1-1:1, особливо, 0,3-1:1. Під ефективним молярним співвідношенням іонів  $\text{OH}^-$  основи мається на увазі номінальний молярний вміст  $\text{OH}^-$ , одержаний від зазначених сполук.

Під кислотою маються на увазі моляти кислоти. Таким чином, у випадку одноосновної основи, ефективні молярні співвідношення іони  $\text{OH}^-$  основи:кислота будуть збігатись з співвідношеннями зазначених сполук, але у випадку дво- або три- основних основ, ефективне молярне співвідношення не буде збігатись з молярним співвідношенням зазначених сполук.

Конкретніше, можна вважати, що молярне співвідношення одноосновна основа:дво- або три- карбонова кислота знаходиться переважно в інтервалі 0,001-2:1, більш переважно, 0,01-1,2:1, найбільш переважно, 0,1-1:1, особливо, 0,3-1:1.

Оскільки в представленому винаході депротонування кислоти для утворення солі стосується тільки депротонування одної кислоти, у випадку дво- або три- основних основ, молярне співвідношення зазначеної вище основи буде відповідно відрізнятись.

При необхідності, продукт (мет)акрилової кислоти може бути естерифікований з одержанням його естеру. Потенційні естери можуть бути вибрані з  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$  алкілового або  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{12}$  гідроксиалкілового, гліцидилового, ізоборнілового, диметиламіноетилового, трипропіленгліколевого естерів. Найбільш переважно, спирти або алкени, використовувані для утворення естерів, можуть бути одержані із біо-джерел, наприклад, біометанолу, біоетанолу, біобутанолу.

Як зазначено вище, джерело вихідної кислоти, такої як лимонна кислота, ізолимонна кислота або аконітова кислота переважним чином розкладається при прийнятних умовах температури і тиску, та необов'язково у присутності основного каталізатора до утворення однієї з дикарбонових кислот винаходу. Прийнятні умови для цього розкладання складають менше ніж 350 °C, типово, менше ніж 330 °C, більш переважно, при до 310 °C, найбільш переважно при до 300 °C. У будь-якому випадку, переважна нижча температура при розкладанні становить 180 °C. Переважні інтервали температур для джерела вихідної кислоти, що розкладається, знаходяться в інтервалі між 190 та до 349 °C, більш переважно, між 200 та 300 °C, найбільш переважно, між 210 та 280 °C, особливо між 220 та 260 °C.

Переважним чином, реакція розкладання джерела вихідної кислоти відбувається при температурі, при якій водне реакційне середовище знаходиться у рідкій фазі.

Для підтримання реагентів у рідкій фазі при зазначених вище температурних умовах розкладання джерела вихідної кислоти, реакцію декарбоксилювання здійснюють при прийнятних величинах тиску, вище атмосферного тиску. Прийнятні значення тиску, при яких реагенти будуть підтримуватись у рідкій фазі у зазначених вище інтервалах температур, становлять більше, ніж 150 псі, більш прийнятно, більше ніж 180 псі, найбільш переважно, більше ніж 230 псі, будь-якому випадку при тиску більш вищому ніж той, нижче якого реакційне середовище буде кипіти. Не існує верхньої границі тиску, але фахівець в даній галузі буде працювати в межах практичного обмеження і в межах можливостей апаратури, наприклад, при менш, ніж 10000 псі, більш типово, при менш, ніж 5000 псі, найбільш типово, при менш, ніж 4000 псі.

Переважним чином, реакція розкладання джерела вихідної кислоти відбувається при тиску в інтервалі між приблизно 150 та 10000 псі. Більш переважно, реакція відбувається при тиску в інтервалі між приблизно 180 та 5000 псі та ще більш переважніше між приблизно 230 та 3000 псі.

У переважному втіленні, реакція розкладання джерела вихідної кислоти відбувається при тиску, при якому реакційне середовище знаходиться у рідкій фазі.

Переважним чином, реакція розкладання джерела вихідної кислоти відбувається при температурі і тиску, при яких водне реакційне середовище знаходиться у рідкій фазі.

Відповідно до ще одного аспекту представленого винаходу забезпечується спосіб одержання полімерів або співполімерів (мет)акрилової кислоти, або естерів (мет)акрилової кислоти, що включає такі стадії

(i) одержання (мет)акрилової кислоти відповідно до третього або четвертого аспекту представленого винаходу;

(ii) необов'язкову естерифікацію (мет)акрилової кислоти, одержаної у стадії (i), з одержанням естеру (мет)акрилової кислоти;

(iii) полімеризацію (мет)акрилової кислоти, одержаної у стадії (i), та/або естеру, одержаного у стадії (ii), необов'язково з одним або декількома спів-мономерами, з одержанням їх полімерів або спів-полімерів.

Переважає чиним, естер (мет)акрилової кислоти, наведеної вище стадії (ii), вибирають з  $C_1$ - $C_{12}$  алкілового або  $C_2$ - $C_{12}$  гідроксиалкілового, гліцидилового, ізоборнілового, диметиламіноетилового, трипропіленгліколевого естерів, більш переважно, етилового, н-бутилового, і-бутилового, гідроксиметилового, гідроксипропілового або метилметакрилатного, найбільш переважно, метилметакрилатного, етилакрилатного, бутилметакрилатного або бутилакрилатного.

Переважає, такі полімери можуть складати значну частину, якщо не всі мономерні залишки, що одержують із джерела іншого, ніж джерело викопних видів палива.

У будь-якому випадку, переважні спів-мономери включають, наприклад, моноетилен-ненасичені карбонові кислоти і дикарбонові кислоти, та їх похідні, такі як естери, аміді та ангідриди.

Особливо переважними спів-мономерами є акрилова кислота, метилакрилат, етилакрилат, пропілакрилат, н-бутилакрилат, ізо-бутилакрилат, т-бутилакрилат, 2-етилгексилакрилат, гідроксиетилакрилат, ізо-борнілакрилат, метакрилова кислота, метилметакрилат, етилметакрилат, пропілметакрилат, н-бутилметакрилат, ізо-бутилметакрилат, т-бутилметакрилат, 2-етилгексилметакрилат, гідроксиетилметакрилат, лаурилметакрилат, гліцидилметакрилат, гідроксипропілметакрилат, ізо-борнілметакрилат, диметиламіноетилметакрилат, трипропіленглікольдіакрилат, стирол,  $\alpha$ -метилстирол, вінілацетат, ізоціанати, що включають толуолдіізоціанат та р, р'-метилендифенілдіізоціанат, акрилонітрил, бутадиєн, бутадиєн і стирол (MBS) і ABS піддають дії будь-якого з наведених вище спів-мономерів, що не є мономером, вибраним з метакрилової кислоти або естеру метакрилової кислоти в наведених вище стадіях (i) або (ii), в будь-якій наведеній спів-полімеризації згаданого кислотного мономеру в стадії (i) або згаданого естеру мономеру в стадії (ii) з одним або декількома спів-мономерами.

Зрозуміло, що можливо також використовувати суміші різноманітних спів-мономерів. Самі по собі спів-мономери можуть бути одержані за допомогою такого ж способу, що і мономери з наведених вище стадій (i) або (ii).

Відповідно до ще одного аспекту представленого винаходу забезпечується гомополімери або спів-полімери поліакрилової кислоти, поліметакрилової кислоти, поліметилметакрилату (PMMA) і полібутилметакрилату, утворені за допомогою способу відповідно до наведеного вище аспекту.

Відповідно до ще одного аспекту представленого винаходу забезпечується спосіб одержання метакрилової кислоти, який включає:

- забезпечення джерела вихідної кислоти, вибраної з аконітової, лимонної та/або ізолимонної кислоти;

- здійснення декарбоксилювання та, якщо необхідно, стадії дегідратації на джерелі вихідної кислоти шляхом піддавання її джерела у присутності або відсутності основного каталізатора дії достатньо високої температури, одержуючи ітаконову, мезаконову та/або цитраконову кислоту; та/або цитрамалеву кислоту; та

- застосування ітаконової, мезаконової, цитраконової та/або цитрамалевої кислоти, одержаної у способі відповідно до будь-якого з інших аспектів представленого винаходу, з одержанням метакрилової кислоти, та/або покращуючи екстракцію її в органічну фазу.

Під джерелом аконітової, лимонної та/або ізолимонної кислоти маються на увазі кислоти та їх солі, такі як їх солі металу групи I або II, та включає розчини вихідних кислот та їх солі, такі як їх водні розчини.

Необов'язково, перед, протягом або після стадії декарбоксилювання вихідної кислоти сіль може бути підкислена, для виділення вільної кислоти.

Переважає чиним, реагент(и), що представляють собою дикарбонову(і) кислоту(и), або джерело її(їх) вихідних кислот згідно з представленим винаходом піддають дії умов реакції протягом прийнятного періоду часу, викликаючи потрібну реакцію, типово, протягом часу

щонайменше 30 секунд, більш переважно щонайменше приблизно 100 секунд, ще більш переважно щонайменше приблизно 120 секунд та найбільш переважно щонайменше приблизно 150 секунд.

5 Як правило, реагент(и), що представляють собою дикарбонову(і) кислоту(и), або джерело її(їх) вихідних кислот піддають дії умов реакції протягом періоду менше ніж приблизно 2000 секунд, більш типово менше ніж приблизно 1500 секунд, ще більш типово менше ніж приблизно 1000 секунд.

10 Переважним чином, реагент(и), що представляють собою дикарбонову(і) кислоту(и), або джерело її(їх) вихідних кислот, згідно з представленим винаходом, піддають дії умов реакції протягом періоду у проміжку між приблизно 75 секунд та 2500 секунд, більш переважно у проміжку між приблизно 90 секунд та 1800 секунд, і найбільш переважно у проміжку між приблизно 120 секунд та 800 секунд.

15 Переважним чином, реагент(и), що представляють собою дикарбонову(і) кислоту(и), або джерело її(їх) вихідних кислот представленого винаходу розчиняють у воді таким чином, що реакція відбувається у водному середовищі.

20 З того, яким чином характеризуються наведені вище реакції, буде видно що, якщо джерело вихідної кислоти декарбоксилюється та, якщо необхідно, дегідратується у реакційному середовищі, тоді в реакційному середовищі одночасно може бути здійснено декарбоксилювання у присутності основного каталізатора щонайменше однієї дикарбонової кислоти, вибраної з малеїнової, фумарової, яблучної, ітаконової, цитраконової, мезаконової, цитрамалевої кислоти або їх сумішей, одержаних з джерела вихідної кислоти відповідно до будь-якого аспекту винаходу. Відповідно, декарбоксилювання і, якщо необхідно, дегідратація джерела вихідної кислоти і декарбоксилювання у присутності основного каталізатора щонайменше однієї дикарбонової кислоти можуть відбуватись у одному реакційному середовищі, тобто, два процеси можуть відбуватись як процес в одній реакційній посудині. Однак, перевага надається процесу, коли джерело вихідної кислоти декарбоксилюється і, якщо необхідно, одночасно дегідратується по суті, у відсутності основного каталізатора, таким чином, що декарбоксилювання і, якщо необхідно, дегідратація джерела вихідної кислоти та декарбоксилювання у присутності основного каталізатора щонайменше однієї дикарбонової кислоти відбуваються у окремих стадіях.

30 Переважним чином, концентрація реагента(ів), що представляють собою дикарбонову кислоту, становить щонайменше 0,1 М, переважно у її водному джерелі; більш переважно щонайменше приблизно 0,2 М, переважно у її водному джерелі; найбільш переважно щонайменше приблизно 0,3 М, переважно у її водному джерелі, особливо, щонайменше приблизно 0,5 М. Як правило, водним джерелом є водний розчин.

35 Переважним чином, концентрація реагента(ів), що представляє(ють) собою дикарбонову кислоту, становить менше ніж приблизно 10 М, більш переважно, менше ніж 8 М, переважно у її водному джерелі; більш переважно, менше ніж приблизно 5 М, переважно у її водному джерелі; більш переважно менше ніж приблизно 3 М, переважно у її водному джерелі.

40 Переважним чином, концентрація реагента(ів), що представляє(ють) собою дикарбонову кислоту, знаходиться в інтервалі 0,05 М-20, типово, 0,05 – 10 М, більш переважно, 0,1 М – 5 М, найбільш переважно, 0,3 М – 3 М.

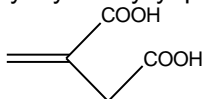
45 Основний каталізатор може бути розчинним у рідкому середовищі, яке може бути водою, або основний каталізатор може бути гетерогенним. Основний каталізатор може бути розчинним у водному середовищі/реакційному середовищі таким чином, щоб реакція здійснювалась шляхом піддавання реагентів дії температури, вище якої, декарбоксилювання у присутності основного каталізатора реагента(ів) до утворення (мет)акрилової кислоти та/або джерела вихідних кислот до утворення дикарбонових кислот, буде відбуватись таким чином, як відбувалось би при температурах, наведених вище. Каталізатор може бути у водному розчині. 50 Відповідно, каталізатор може бути гомогенним або гетерогенним, але, як правило, він є гомогенним. Переважним чином, концентрація каталізатора у водному середовищі/реакційному середовищі (включаючи джерело суміші вихідних кислот, що розкладається) становить щонайменше 0,1 М або більше, переважно у її водному джерелі; більш переважно щонайменше приблизно 0,2 М, переважно у її водному джерелі; більш переважно щонайменше приблизно 0,3 М. 55

60 Переважним чином, концентрація каталізатора у водному середовищі/реакційному середовищі (включаючи розкладання середовища вихідної кислоти) становить менше ніж приблизно 10 М, більш переважно, менше ніж приблизно 5 М, більш переважно менше ніж приблизно 2 М та, у будь-якому випадку, переважно менше, ніж або дорівнює такій величині, яка б була у насиченому розчині, при температурі і тиску даної реакції.

Переважає чиним, молярна концентрація іонів  $\text{OH}^-$  у водному середовищі/реакційному середовищі або необов'язково джерела вихідної кислоти, що розкладається, знаходиться в інтервалі 0,05 М – 20 М, більш переважно, 0,1-5 М, найбільш переважно, 0,2 М-2 М.

Переважає чиним, умови реакції є слабо кислотними. Переважає чиним, умови проведення реакції включають значення показника рН між приблизно 2 і приблизно 9, більш переважно між приблизно 3 і приблизно 6.

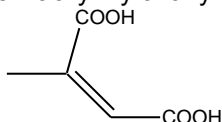
Для уникнення неправильного тлумачення, під терміном ітаконова кислота, мають на увазі наступну сполуку формули (i)



10

(i)

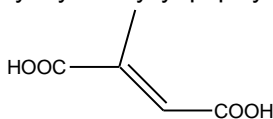
Для уникнення неправильного тлумачення, під терміном цитраконова кислота, мають на увазі наступну сполуку формули (ii)



(ii)

15

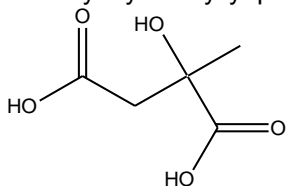
Для уникнення неправильного тлумачення, під терміном мезаконова кислота, мають на увазі наступну сполуку формули (iii)



(iii)

20

Для уникнення неправильного тлумачення, під терміном цитрамалева кислота, мають на увазі наступну сполуку формули (iv)



Як зазначено вище, процеси згідно з представленим винаходу можуть бути гомогенними або гетерогенними. Крім того, процес може бути періодичним або безперервним процесом.

25

Як правило, один з побічних продуктів при одержанні МАА може бути гідроксиізомасляною кислотою (НІВ), яка знаходиться в рівновазі з продуктом МАА при умовах, що використовуються для розкладання дикарбонових кислот. Відповідно, часткове або повне виділення МАА з продуктів реакції розкладання зсуває рівновагу від НІВ до МАА, таким чином, генеруючи додаткову МАА протягом процесу екстракції або у наступній переробці розчину після виділення МАА. Протягом реакції розкладання необов'язково може бути присутній розчинник так, що протягом реакції розкладання частина щонайменше метакрилової кислоти екстрагується в органічне середовище.

30

Як правило, один з побічних продуктів при одержанні АА може бути гідроксипропіоновою кислотою (НРА), яка знаходиться в рівновазі з продуктом АА при умовах, що використовуються для розкладання дикарбонових кислот. Відповідно, часткове або повне виділення АА з продуктів реакції розкладання зсуває рівновагу від НРА до АА, таким чином, генеруючи додаткову АА протягом процесу екстракції або у наступній переробці розчину після виділення АА. Протягом реакції розкладання необов'язково може бути присутній розчинник, так що протягом реакції розкладання частина щонайменше акрилової кислоти екстрагується в органічне середовище.

35

Причому, сполука формули, наведеної в цьому документі, може існувати у вигляді більше ніж один стереоізомер, наприклад, сполука формули (iv), наведеної вище, всі стереоізомери включені в рамки винаходу. Зокрема, R+ або S- форми цитрамалевої кислоти, а також їх рацемічні суміші включені в рамки терміну цитрамалева кислота.

40

Всі наведені в цьому документі ознаки можуть бути скомбіновані з будь-якими в наведених вище аспектах, у будь-якій комбінації.

45

Для кращого розуміння винаходу і демонстрації яким чином можуть бути здійснені його втілення, надалі буде наведене посилання шляхом прикладу на наступні фігури і приклади:-

Фігура 1 демонструє залежність екстракції МАА у толуол від концентрації;

Фігура 2 демонструє графік залежності коефіцієнта розподілення для ряду кислот від частки ММА у толуолі;

Фігура 3 демонструє графік залежності відносного коефіцієнта розподілення для ряду кислот з ММА від частки ММА у толуолі;

Фігура 4 демонструє вплив додавання основи та дикарбонової кислоти на переміщення МАА між водною і органічною фазами;

Фігура 5 демонструє розподілення акрилової кислоти між водою і толуолом;

Фігура 6 демонструє схематичне зображення придатної установки для розкладання дикарбонових кислот у присутності основного каталізатора.

Екстракція розчинником

Використовували наступні умови експерименту, якщо не вказано інакше:-

- 0,1 М Кислоти

- 1:1 об.:об. вод.:розчинник

- Кімнатна температура

- 1 хвилинне перемішування; 5 хв. час перебування

- Розчинник є толуолом, якщо не вказано інше

- Аналіз за допомогою ВЕРХ

Порівняльний приклад 1

Була проведена серія експериментів для дослідження ступеню переміщення метакрилової кислоти із водного розчину, використовуючи наведену вище процедуру. Результати наведені у таблиці 1.

Таблиця 1

Розчинник	Середній % переміщення	відносна (статична) діелектрична проникність
Суміш ксилолів	45,3	2,3
Толуол	48,2	2,4
Гексан	27,6	1,9
Бензол	50,1	2,3
Пентан	28,3	1,8
Циклогексан	26,9	2,0
ММА	84,3	6,3

Цей приклад демонструє, що МАА, присутня у вільній формі кислоти, може бути ефективно екстрагована у ряд розчинників. Ароматичні вуглеводні забезпечують найвищу ефективність екстракції.

Порівняльний приклад 2

Після часткового розкладання одно- і дикарбонових кислот, вірогідно у водному розчині присутні одноосновна і двоосновна кислоти, які очікували виявити при розкладанні двосовної або триосновної кислот, порівнювали їх розчинність у толуолі.

Кожну кислоту, спочатку при 0,1 М розчині у воді окремо досліджували на розчинність у еквівалентному об'ємі толуолу. Результати наведені у таблиці 2

Таблиця 2

Кислота	Частка, переміщена у толуол/%
одноосновна	
МАА	54,4
СТ	40,11
НІВ	4,21
РУ	0
двоосновна	
ІС	0
МС	0,64

MAA	Метакрилова кислота
CT	Кротонова кислота
HIB	Гідроксиізомасляна кислота
PY	Піровиноградна кислота
IC	Ітаконова кислота
MC	Мезаконова кислота

Цей приклад демонструє, що ди- і три- карбонові кислоти, придатні для використання у способі одержання MAA, є нерозчинними у толуолі, який є єдиним розчинником, який може використовуватись для екстракції MAA. Крім того, HIB, утворена у рівновазі з MAA у значній мірі не екстрагується і піровиноградна кислота, утворена як небажаний побічний продукт, також не екстрагується у толуол.

Порівняльний приклад 3

Ряд різних концентрацій MAA у водному розчині екстрагували у толуол (1:1 об./об.). Відсоток розчинності показаний у таблиці 3.

Таблиця 3

	[MAA] у початковому водн. розчині/М	% екстрагований при співвідношенні 1:1 толуолу до водн. розчину
Пор. пр. 3a	0,00743	12,69 %
Пор. пр. 3b	0,0148	20,07 %
Пор. пр. 3c	0,02878	26,76 %
Пор. пр. 3d	0,05829	37,09 %
Пор. пр. 3e	0,1215	52,00 %
Пор. пр. 3f	0,2479	60,51 %
Пор. пр. 3g	0,3	63,60 %
Пор. пр. 3h	0,4778	68,67 %
Пор. пр. 3j	0,7559	73,72 %
Пор. пр. 3k	0,9576	76,71 %

Частка переміщення підвищується з підвищенням концентрації MAA. Дані з таблиці 3 відображали графічно відповідно до рівняння:

$$[MAA]_{\text{тол.}} = K[MAA]_{\text{водн.}}^2$$

і значення K у рівнянні визначали як 14,6. Результати відображені на фігурі 1.

Цей приклад демонструє, що екстракція MAA у толуол знаходиться в залежності від концентрації. Для ефективної екстракції, перевага надається концентраціям вище 0,1М.

Порівняльний приклад 4

Готували водні розчини для кожної з дикарбонових кислот, представлених у порівняльному прикладі 2. Розчини екстрагували еквівалентним об'ємом суміші розчинників толуолу і метилметакрилату (MMA). Одержані ступені екстракції наведені у таблиці 4.

Таблиця 4

Частка ММА у суміші розчинників ММА/Толуол	IC	MC	PY	MAA	HIB	CT
0	0	0,64	0	54,4	4,21	40,11
0,1	0	1,72	0	58,85	4,8	46,72
0,2	0,29	4,5	0,3	63,01	5,14	49,88
0,3	0,81	8,26	0,7	67,25	6,38	53,62
0,4	1,69	13,02	1,17	70,31	4,82	56,56
0,5	2,89	20,56	2,07	74,28	5,76	61,15
0,6	4,34	27,82	3,01	76,77	7,32	64,67
0,7	6,56	38,06	4,17	79,42	19,71	68,07
0,8	9,57	47,19	5,57	81,42	21,47	70,86
0,9	13,1	56,33	8,05	83,02	23,32	73,21
1	17,58	63,45	10,71	84,28	23,9	75,05

Цей приклад демонструє, що для ефективності покращення екстракції ММА, до толуолу може бути доданий ММА. В той же час спостерігали оптимальний рівень ММА, вище якого

дикарбонові кислоти і НІВ екстрагуються у значних кількостях. Для порівняння розчинності у органічних розчинниках по відношенню до коефіцієнтів розподілення, кожний зразок ставили у відповідність до коефіцієнта розподілення, на основі рівняння:

$$[MAA]_{\text{розч.}} = K[MAA]_{\text{водн.}}^2$$

Дані представлені на фігурі 2.

Тільки ММА, кротонова кислота і гідроксиізомасляна кислота мають значну розчинність у фазах будь-якого розчинника. У будь-якому випадку, розчинність компонентів підвищується з підвищенням частки ММА.

Відносні коефіцієнти розподілення можуть також змінюватись в залежності від складу. На фігурі 3 порівнюються співвідношення коефіцієнта розподілення для ММА з коефіцієнтами для кожної з інших кислот.

Таким чином, порівняльні приклади демонструють, що селективність є вищою, якщо використовують тільки толуол. Однак, використання незначної кількості ММА забезпечує екстрагування ММА з вищою концентрацією, хоча і з нижчою селективністю.

Порівняльний приклад 5

Екстракцію 0,1 М розчину ММА у водному розчині в еквівалентний об'єм толуолу визначали після додавання 0,05 М гідроксиду натрію. Кількість переміщеної ММА падала від 48 % до 26 %. Результати наведені у перших двох рядках таблиці 5

Приклади 1-3

Кількість ітаконової кислоти, достатню для одержання 0,1 М розчину, додавали до ММА + гідроксид натрію, що містить водний розчин порівняльного прикладу 5, і переміщення ММА дуже покращувалось до 44,7 % екстракції у толуол. Дані наведені у таблиці 5. Замість ітаконової кислоти, експеримент повторювали з цитраконовою або мезаконовою кислотами. Одержували дуже подібні результати.

Таблиця 5

	Концентрація ММА у водному розчині/М	Додана NaOH/М	Додана кислота/М	% переміщення у толуол
Пор. пр. 1	0,1			48,0
Пор. пр. 5	0,1	0,05		26,0
Пр. 1	0,1	0,05	Ітаконова кислота, 0,1	44,7
Пр. 2	0,1	0,05	Цитраконова кислота, 0,1	48,1
Пр. 3	0,1	0,05	Мезаконова кислота, 0,1	46,3

Приклади 4-30 і Порівняльні приклади 6-9



0,1 М концентрації різних ди- і три- карбонових кислот, доданих до водного розчину 0,1 М МАА, що містить різні рівні NaOH, екстрагували еквівалентним об'ємом толуолу.

- 5 Кількість екстрагованої МАА падала набагато повільніше, оскільки підвищувалась концентрація гідроксиду натрію, у присутності однієї з доданих карбонових кислот, ніж без додавання ди-/три- карбонової кислоти. Найбільший ефект виражений з лимонною і мезаконовою кислотами. Таблиця 6 демонструє експериментальні дані, які представлені графічно на фігурі 4.

Таблиця 6

	[MAA]/M	[NaOH]/M	Кислота	[Кислота]	% переміщення
Пор. пр. 1	0,1	0	відсутня		48
Пор. пр. 5	0,1	0,05	відсутня		26,04
Пор. пр. 6	0,1	0	Ітаконова	0,1	47,99
Пр. 4	0,1	0,025	Ітаконова	0,1	44,59
Пр. 5	0,1	0,05	Ітаконова	0,1	41,53
Пр. 6	0,1	0,075	Ітаконова	0,1	30,7
Пр. 7	0,1	0,1	Ітаконова	0,1	20,88
Пр. 8	0,1	0,125	Ітаконова	0,1	17,68
Пр. 9	0,1	0,15	Ітаконова	0,1	3,84
Пор. пр. 7	0,1	0	Цитраконова	0,1	47,58
Пр. 10	0,1	0,025	Цитраконова	0,1	47,71
Пр. 11	0,1	0,05	Цитраконова	0,1	48,06
Пр. 12	0,1	0,075	Цитраконова	0,1	47,29
Пр. 13	0,1	0,1	Цитраконова	0,1	45,52
Пр. 14	0,1	0,125	Цитраконова	0,1	35,05
Пр. 15	0,1	0,15	Цитраконова	0,1	24,21
Пр. 16	0,1	0,2	Цитраконова	0,1	8,12
Пор. пр. 8	0,1	0	Мезаконова	0,1	47,36
Пр. 17	0,1	0,025	Мезаконова	0,1	46,98
Пр. 18	0,1	0,05	Мезаконова	0,1	46,32
Пр. 19	0,1	0,075	Мезаконова	0,1	45,66
Пр. 20	0,1	0,1	Мезаконова	0,1	44,05
Пр. 21	0,1	0,125	Мезаконова	0,1	39,16
Пр. 22	0,1	0,15	Мезаконова	0,1	35,15
Пр. 23	0,1	0,2	Мезаконова	0,1	23
Пор. пр. 9	0,1	0	Лимонна	0,1	47,82
Пр. 24	0,1	0,025	Лимонна	0,1	48,27
Пр. 25	0,1	0,05	Лимонна	0,1	48,12
Пр. 26	0,1	0,075	Лимонна	0,1	47,44
Пр. 27	0,1	0,1	Лимонна	0,1	46,18
Пр. 28	0,1	0,125	Лимонна	0,1	41,83
Пр. 29	0,1	0,15	Лимонна	0,1	39,19
Пр. 30	0,1	0,2	Лимонна	0,1	28,35

#### 10 Приклади 31-34

Таблиця 7 ілюструє використання вищих співвідношень органічної фази до водної фази, що приводить до вищих ступенів екстракції розчину 0,3 М МАА.

Таблиця 7

	водн.:толуол об./об.	% переміщення
Пр. 31	1:1	64
Пр. 32	1:2	72
Пр. 33	1:3	76
Пр. 34	1:4	85

Приклади 35-39

Таблиця 8 також демонструє, що використання послідовних екстракцій може підвищити переміщення МАА ще більше. Вихідний розчин був 0,3М МАА у воді.

Таблиця 8

	водн.:толуол об./об.	% переміщення
	1:1 об.	
Пр. 31	1:1	63,6
	1:2 об.	
Пр. 32	1:2	72,0
Пр. 35	2 × 1:1	80,2
	1:3 об.	
Пр. 33	1:3	75,9
Пр. 36	1:2+1:1	84,9
Пр. 37	3 × 1:1	88,1
	1:4 об.	
Пр. 34	1:4	84,9
Пр. 38	2 × 1:2	88,0
Пр. 39	4 × 1:1	92,4

Приклад 40

У ще одному експерименті розкладання 0,01М цитрамалевої кислоти здійснювали за допомогою реакції в потоці для дослідження використання протягом реакції екстракції толуолом; у цьому експерименті, потік водного розчину дикарбонової кислоти перед входом до реактору змішували з потоком толуолу еквівалентної швидкості. Умови були такими: 0,01М цитрамалева кислота (СМ) у воді з 50 мМ NaOH, 2000 псі при різній температурі, з фіксованим часом перебування 480 секунд. Вихідний потік складається з СМ і NaOH, розчинених у воді і толуолі у співвідношенні 50:50 за об'ємом. Виходи продуктів у двох фазах, виявлені за допомогою ВЕРХ аналізу, наведені у таблиці 9. Аналіз органічної фази вказував абсолютний вихід МАА-3,42 %, без виявлення будь-яких інших продуктів. Вихід МАА, виявленої у водній фазі складав 34,61 %, таким чином коефіцієнт розподілення для МАА між толуолом і водними фазами = 28,5 після охолодження до кімнатної температури. Таким чином, розчинник може додаватись до водної фази перед періодом розкладання, а також після охолодження.

Таблиця 9

	Виявлення у водній фазі	Виявлення у толуоловій фазі
Масовий баланс	54,83	0,00
Перетворення	93,25	0,00
PY	3,62	0,00
CC	4,53	0,00
IC	0,76	0,00
HIB	3,85	0,00
CM	0,00	0,00
MC	0,71	0,00
MAA	34,61	3,42

Key:- IC Ітаконова кислота  
 MC езаконова кислота  
 CC итраконова кислота  
 HIB ідроксиізомасляна кислота  
 PY іровиноградна кислота

Приклади 41-46 і Пор. пр. 10

- 5 Готували розчини суміші двоосновних кислот і метакрилової кислоти у воді, що містять 0,1 М кожної кислоти. До кожного розчину додавали гідроксид натрію при різній концентрації, як наведено у таблиці 10. Водний розчин екстрагували однаковим об'ємом толуолу при кімнатній температурі. Кількість в органічному і водних шарах показана у таблиці.

Таблиця 10

						вода	толуол
	[NaOH]	[MAA]	[CC]	[IC]	[MC]	[MAA]	[MAA]
Пор. пр. 10	0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,052	0,048
Пр. 41	0,025	0,1	0,1	0,1	0,1	0,048	0,052
Пр. 42	0,05	0,1	0,1	0,1	0,1	0,050	0,050
Пр. 43	0,075	0,1	0,1	0,1	0,1	0,052	0,048
Пр. 44	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,051	0,049
Пр. 45	0,125	0,1	0,1	0,1	0,1	0,050	0,050
Пр. 46	0,15	0,1	0,1	0,1	0,1	0,051	0,049

- 10 При присутності 0,3 М скомбінованих дикарбонових кислот, додавання основи не впливало на концентрацію екстрагованої МАА. Фактично, у порівнянні з даними, наведеними у прикладі 5 і таблиці 5, відразу видно, що екстрагована кількість була такою ж самою як для вільного розчину дикарбонової кислоти і основи. Це показує ефективність присутності дикарбонової кислоти для запобігання втраті органічного розчинника у присутності основи.

- 15 Порівняльний приклад 11

Розчини акрилової кислоти у воді екстрагували толуолом за таких ж самих умов, як у порівняльному прикладі 3, за винятком того, що кислоту змінювали з МАА на АА.

Вихідні концентрації і кількість, екстрагована у толуол, наведені у таблиці 11.

Таблиця 11

	Конц./М	[органічний]/М	[водн.]/М)
Пор. пр. 11a	1	0,20	0,80
Пор. пр. 11b	0,75	0,12	0,63
Пор. пр. 11c	0,5	0,064	0,44
Пор. пр. 11d	0,25	0,026	0,22
Пор. пр. 11e	0,125	0,0070	0,12
Пор. пр. 11f	0,0625	0,0025	0,060
Пор. пр. 11g	0,0312	0,00098	0,030
Пор. пр. 11h	0,0156	0,00052	0,015
Пор. пр. 11j	0,0078	0,00021	0,0076

Графік відносної концентрації між водною і органічною фазами будували відповідно до рівняння

5  $[AA_{\text{тол.}}] = K[AA_{\text{водн.}}]^2$  і зображували на фігурі 5.

Чудова апроксимація прямою лінією має більшу положистість, ніж для прикладу 3, вказуючи, що АА має кращу розчинність у водному шарі.

Порівняльний приклад 12

10 Для підвищення розчинності АА у органічному шарі, вірогідно буде необхідна вища полярність. Екстракцію 0,1 М водного розчину АА досліджували, використовуючи еквівалентний об'єм суміші між толуолом і бутаном.

	екстрагований %	екстрагований %
% Бутанону	Малеїнова кислота	Акрилова кислота
0	0	5,01
10	0,32	14,57
20	1,46	25,26
30	3,41	35,45
40	5,19	44,14
50	10,62	53,47
60	10,77	57,31
70	15,01	63,39
80	19,88	67,47
90	27,09	70,04
100	34,32	65,56

15 Спостерігається дуже велике підвищення ступеню екстракції, в міру підвищення концентрації бутанону, хоча селективність екстракції падає. Напевно, що суміш, яка містить солі натрію, буде проявляти більш краще розділення, виходячи із розчинності акрилової кислоти і розчинності малеїнової кислоти і, що відповідний вибір розчинника проміжної полярності буде забезпечувати достатньо ефективне розділення, ніж коли акрилова кислота може бути додатково очищена, наприклад, шляхом перегонки.

20 Приклади одержання - Експерименти проводили, використовуючи реакцію в потоці відповідно до процедури, викладеної нижче.

Процедура реакції в потоці

25 Готували вихідний розчин реагента А, що містить ітаконову, цитраконову, мезаконову кислоту або цитрамалеву кислоту при концентрації 0,5 М, а також гідроксид натрію при концентрації 0,5 М. Використовували ітаконову кислоту ( $\geq 99\%$ ) одержували від Sigma Aldrich (Каталожний номер: L2,920-4); цитраконову кислоту (98+ %) одержували від Alfa Aesar (L044178); мезаконову кислоту (99 %) одержували від Sigma Aldrich (Каталожний номер: 13,104-0). Розчин цитрамалевої кислоти одержували шляхом розчинення твердої (R)-(-)-цитрамалевої кислоти (комерційно доступної від VWR International) у присутності гідроксиду натрію як каталізатора у нано-чистій воді до необхідної концентрації.

30 Деіонізовану воду, використовувану для сольватації кислот/NaOH, спочатку дегазували шляхом обробки ультразвуком, використовуючи Ultrasound Bath (30 КГц) протягом періоду 5 хвилин.

Цей робочий розчин реагентів подавали до системи реактора, використовуючи насосний модуль Gilson 305 аналітичної ВЕРХ, оснащений насосною насадкою Gilson 10 SC. Швидкість, при якій робочий розчин реагентів нагнітали до системи реактора залежала від необхідного часу перебування та об'єму реактора. Швидкість подавання також залежала від густини реакційного середовища, яка у свою чергу залежала від температури реакційної суміші.

Робочий розчин реагентів нагнітали до реактора через трубопровід з нержавіючої сталі (SS 316) (Sandvik), з зовнішнім діаметром 1/16". Реактор складається з прямолінійного відрізка труби 1/2" SS 316, поміщеного до алюмінієвого блоку, оснащеного двома патронними електричними нагрівальними елементами потужністю 800 Вт фірми Watlow. Перехід трубопроводу SS 316 з діаметра 1/16" на 1/2" забезпечується перехідними муфтами з нержавіючої сталі Swagelok SS 316 та необхідним проміжним ступенем труби діаметром 1/8" (тобто, перехід трубопроводу з діаметру 1/16" на трубопровід діаметром 1/8" та на трубопровід діаметром 1/2").

Об'єм реактора вираховували теоретично і вірність результату підтверджували різницею в масі між реактором, наповненим водою, та порожнім; для описаних експериментів, об'єм реактора становив 19,4 см<sup>3</sup>. Після труби діаметром 1/2", що представляє собою "реактор", за допомогою перехідних муфт, перед з'єднанням з трубною хрестовиною діаметром 1/16" Swagelok SS 316 діаметр трубопроводу зворотно змінювали на 1/16". На цій хрестовині встановлювали термопару (типу K), для контролю температури сировинного потоку на виході.

Об'єм реактора (використовуваний для забезпечення часу перебування) визначали як об'єм секції трубопроводу діаметром 1/2" між двома перехідними муфтами для переходу з діаметру 1/2" на 1/8", розташованими безпосередньо перед та після алюмінієвого блоку.

Суміш продуктів зрештою проходила через теплообмінник (відрізок труби діаметром 1/8", який знаходиться всередині труби діаметром 1/4", через яку протікає охолоджувальна вода), і регулятор зворотного тиску Tescom з ручним керуванням, за допомогою якого утворюється зворотний тиск (тиск всієї системи від даної точки до точки виходу з насосної насадки): для всіх описаних експериментів, використовуваний тиск становив 3000 псі. Перед підготуванням до аналізу, зразки збирали у пробірки.

Потрібну для здійснення реакції температуру забезпечували за допомогою термостату, оснащеного регулятором температури Gefran (800 P), який регулював споживану потужність двох патронних електричних нагрівальних елементів Watlow. Кожна серія експериментів включала в себе роботу при визначеній температурі, при цьому час перебування між прогонками змінювали. На насосному модулі Gilson була встановлена потрібна швидкість потоку для першого прогону. Насос залишали включеним протягом близько 20 хвилин, нагнітаючи тільки деіонізовану воду, для того, щоб стабілізувати теплопередачу в алюмінієвому блоці. Вважалась, що теплопередача досягла рівноваги, коли температура розчину, зафіксована термопарою (з точністю до 1 °C), встановленою на виході з реактора, не змінювалась протягом часу більше ніж 5 хвилин. На цій стадії вхід насоса переносили від ємності деіонізованої води до ємності приготованої реакційної суміші. Загальний об'єм установки (включаючи реактор) становив приблизно в два рази більше ніж об'єм реактора; це було попередньо визначено експериментально. Для конкретної швидкості потоку, реакційну суміш нагнітали приблизно в три рази довше, ніж період часу необхідний для того, щоб суміш почала з'являтися з кінцевого випускного отвору, для того щоб переконатись, що досягнутий стабільний стан реакції. Після цього для аналізу відбирали в кількості 20 мл зразок розчину на виході з установки. Обидві швидкості, як швидкість розчину, відібраного на виході, так і швидкість, при якій первинний розчин подається, реєстрували в залежності від часу для того, щоб контролювати стабільність роботи насоса. Після відбору зразка з конкретного прогону, вхід насоса перемикали зворотно на ємність деіонізованої води, і підвищували швидкість потоку до її максимального значення протягом приблизно 10 хвилин для гарантії, що весь матеріал, що залишився від попереднього прогону, був видалений з системи. Цю процедуру потім повторювали для дослідження відповідного часу перебування.

#### Аналіз

Кількісний аналіз продуктів здійснювали, використовуючи систему ВЕРХ, оснащену багатохвильовим УФ детектором серії Agilent 1200. Продукти розділяли, використовуючи колонку, заповнену Rezex RHM-моносахаридом Н<sup>+</sup> (8 %) (Phenomenex), захищену запобіжною колонкою, підтримуючи при температурі 75 °C. Використовували ізократичний спосіб, який здійснювався з використанням водної 0,005 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> рухомої фази, з швидкістю потоку 0,4 млхв.<sup>-1</sup>. Було виявлено, що сполуки, які містяться у зразках продукту, мають оптимальне значення коефіцієнта поглинання УФ при найкоротшій довжині хвилі 210 нм, яку здатний сприйняти багатохвильовий детектор (ширина смуги 15 нм). Всі сполуки продукту калібрували

для їх УФ детектування, шляхом кореляції їх УФ коефіцієнта поглинання в залежності від меж діапазону значень концентрацій. Визначали діапазони лінійної характеристики для кожної сполуки, та найбільш прийнятний діапазон концентрацій, знайдений для всіх сполук, що представляють інтерес, знаходився в інтервалі між  $5 \times 10^{-3}$  М та  $1 \times 10^{-3}$  М. Таким чином, належне кількісне виявлення більшості продуктів забезпечували в інтервалі від 1 до 100 розведень зразків, одержаних в установці перед аналізом ВЕРХ (розведення від 1 до 100 означає, що, коли починають з 0,5 М реакційного розчину, будь який продукт, утворений з виходом між 20 % - 100 %, потрапляв би в межі діапазону лінійної характеристики концентрацій). Якщо сполуки опинялися за межами цього діапазону лінійної характеристики (наприклад, вихід менше ніж 20 %), здійснювали другий аналіз ВЕРХ, використовуючи розведення в інтервалі від 1 до 10. Деякі зразки, які не були точно визначені з використанням методики розведень в інтервалі від 1 до 10, вважалися слідами в концентрації і, таким чином, не приймалися у розрахунках до уваги.

#### Процедура

Здійснювали наступну процедуру. Спочатку одержували суміш реагентів, що містить кислоту і гідроксид натрію. Потрібну швидкість потоку для забезпечення часу перебування обчислювали, використовуючи об'єм реактора і густину води (обчислену, виходячи з температури).

Фігура 6 ілюструє схематичне зображення установки згідно з представленим винаходом. Реакційний розчин 18 завантажували до ємності 20, яка була приєднана до вхідного патрубку 16. Вхідний патрубок приєднувався через контур потоку 22 до насоса 2 для реагентів, який призначений нагнітати розчин 18 до реактора 24, камера якого розміщена у патронному електричному нагрівальному елементі 26, який охоплює вздовж по колу реактор 24. Контур потоку 22 між насосом 2 та реактором 24 проходив від насоса через клапан 28 для здійснення контролю подачі, датчик тиску 30 та клапан для скидання тиску 32. Крім того, до датчика тиску 30, насоса для реагентів 2 та датчика температури 14 був під'єднаний автоматичний вимикач 34. Датчик температури 14 розташовувався на контурі потоку 22, безпосередньо після реактора 24 та перед вихідним патрубком 6. Крім того, після датчика температури 14, контур потоку проходив до вихідного патрубку через фільтр 36, теплообмінник 8 та регулятор зворотного тиску 4. У точці виходу 6, продукт збирали до збірної ємності 38.

На реакторі 24 також був встановлений блок контролю температури 10, 12 для контролю температури в реакторі 24. До установки також входить охолоджувальна система, що складається з окремого вхідного патрубку 40 для охолоджувальної води 44 в резервуарі для охолоджувальної води 42. Вхідний патрубок 40 з'єднаний з вихідним патрубком 6 через контур 46, на якому встановлений окремий насос контуру охолодження 48, а за ним клапан 50 для контролю подачі охолоджувальної води. Безпосередньо після датчика температури 14 реактора 24, та перед фільтром 36 для припинення будь-якої реакції після реактора, контур охолоджувальної води 46 змішувався з контуром реакційної суміші 22. Насос охолоджувального контуру 48 та блок контролю температури 10, 12 також були приєднані до автоматичного вимикача 34 для необхідного вимикання, якщо виконуються умови вимикання.

Включали насос для подачі реагентів 2 та у систему нагнітали деіонізовану воду. Регулятор зворотного тиску 4 поступово доводили до потрібного тиску (3000 psi).

Коефіцієнт корисної дії насоса перевіряли при швидкості  $5 \text{ мл хв.}^{-1}$  шляхом реєстрації часу, витраченого для відбору 20 мл води на виході 6 із системи. Коефіцієнт корисної дії, що становив  $> 90 \%$ , вважався прийнятним.

Потім на насосі встановлювали таку швидкість потоку, яка була необхідна для здійснення прогону.

Подача води (не зображено) до теплообмінника 8 була встановлена на нижчому рівні помірного протікання потоку, в залежності від температури реакції та швидкості потоку на насосі для експерименту.

Термостат нагрівача 10, оснащений регулятором температури 12, налагоджували на температуру, необхідну для здійснення прогону.

Як тільки досягалась потрібна температура (яка фіксувалась термостатом 10), температуру на виході із реактора контролювали за допомогою датчика температури у реакторі 14 до тих пір, доки спостережуване значення температури (з точністю до  $1^\circ\text{C}$ ) не зберігалось постійним протягом щонайменше 5 хвилин (на це, як правило, витрачалось приблизно 20 хвилин).

Вхід до насоса 16 перемикали з ємності для деіонізованої води (не зображено) на ємність для приготованої суміші реагентів 18 (ця операція вимагає зупинки нагнітання потоку протягом декількох секунд). Реєстрували початковий об'єм суміші реагентів в ємності 18.

Обчислення можуть вказати період, після якого розчин продукту почне з'являтися з вихідного патрубка 6 системи. Однак, на практиці, це підтверджувалось візуально і по наявності звуку бульбашок газу, що виходять з установки (утвореного в результаті розкладання реагентів). Це дозволяло продовжити роботу протягом періоду, який становив у три рази довше ніж період, протягом якого з'являвся розчин продукту. Це підтверджувало, що суміш продукту є гомогенною.

На виході 6 з системи, відбирали 20 мл розчину продукту і реєстрували час, витрачений для цього відбору. Кінцевий час і об'єм були також зафіксовані для суміші реагентів.

Після збирання продукту, вхід насоса переносили до ємності для деіонізованої води і насос налагоджували на "prime mode" (максимальну швидкість потоку), і проганяли протягом приблизно 10 хвилин.

Швидкість потоку на насосі потім налагоджували на потрібну величину для наступного прогону.

Знову контролювали температуру на виході з реактора і вважали її усталеною, коли її значення не змінювалось протягом щонайменше 5 хвилин (зазвичай на це витрачалось приблизно 10 хвилин).

Цю методику проведення експерименту повторювали до тих пір, поки не здійснювали всі необхідні для експерименту прогони. Після завершення всіх прогонів, до системи насосом при роботі у режимі максимальної швидкості потоку нагнітали деіонізовану воду і вимикали нагрівач (термостат).

Якщо температура суміші на виході із реактора падала нижче 80° C, вимикали насос і припиняли також подачу води до теплообмінника.

Екстракція метакрилової кислоти

Розчини, одержані відповідно до наведеної вище процедури приготування, екстрагували еквівалентним об'ємом толуолу. У першій серії експериментів ніякої додаткової кислоти не додавали. У другій серії кислоту, використовувану для первинного розкладання при високій температурі, додавали таким чином, що загальна концентрація дикарбонових кислот (ітаконової, цитраконової, мезаконової, цитрамалевої) плюс 2-гідроксиізомасляна кислота, дорівнювала 0,5М, що було початковою концентрацією для первинного розкладання. Результати, наведені у таблиці 10 демонструють, що додавання кислоти мало дуже великий вплив на ступінь екстрагування при високій концентрації присутньої основи.

Таблиця 10

	Приклад 47	Приклад 48	Приклад 49	Приклад 50	Приклад 51	Приклад 52	Приклад 53
Вихідна реакц. суміш	IC	IC	IC	IC	IC	MC	CC
Початкова конц. вихідної реакц. суміші/М	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
МАС	19,25 %	64,73 %	58,36 %	56,74 %	54,42 %	44,89 %	44,93 %
ІСА	16,35 %	0,99 %	0,84 %	0,00 %	0,16 %	7,72 %	5,88 %
Цитрамалева	0,00 %	0,00 %	0,00 %	0,00 %	0,00 %	0,00 %	0,00 %
ССК	36,76 %	1,69 %	0,50 %	0,00 %	0,26 %	16,27 %	12,40 %
МСА	15,18 %	2,08 %	0,64 %	0,08 %	0,30 %	13,28 %	9,93 %
НІВ	11,26 %	23,04 %	22,12 %	19,33 %	13,07 %	13,72 %	14,25 %
РУ	0,36 %	3,06 %	2,69 %	2,63 %	2,67 %	1,31 %	1,77 %
СТ	0,07 %	0,91 %	0,74 %	0,53 %	0,63 %	0,63 %	0,65 %
Масовий баланс кислот	99,23 %	96,50 %	85,89 %	79,31 %	71,51 %	97,82 %	89,81 %
Без додавання кислоти							
Екстрагований %	11,55 %	0,05 %	1,00 %	0,00 %	0,00 %	7,02 %	2,01 %
pH	4,87	6,65	>7	>8	>8	5,34	5,70
З додаванням кислоти							
Екстрагований %	20,21 %	29,43 %	28,31 %	28,04 %	27,90 %	30,56 %	29,74 %
pH	4,39	4,45	4,47	4,47	4,46	4,05	4,16

Порівняльний приклад 12

Досліджували ефективність екстракції МАС у суміш 2-бутанону і о-ксилолу у співвідношенні 75:25. Присутність ксилолу у цій органічній суміші частково обмежує розчинність бутанону у

водній фазі, що є суттєвою проблемою, якщо бутанон використовують окремо як органічну фазу; саме при цьому співвідношенні, коефіцієнт розподілення для МАА мав максимальне значення приблизно  $K=7,00$ .<sup>23</sup> У цьому випадку було знайдено, що приблизно 80 % МАА екстрагувалось в органічну фазу, що було дуже бажаним; однак, інші дикарбонові кислоти

5 задіяні у експериментах розкладання (тобто, ІС, СС і т.д.) також демонстрували незначну афінність до органічної фази до 11 %.

Слід зазначити, що всі наукові статті і документи, які реєструвались одночасно або до цього опису в зв'язку з цією заявкою, та до яких є доступ до публічного ознакомлення з цим описом, включені у даний винахід як посилання.

10 Всі ознаки винаходу, розкриті в цьому описі (включаючи будь-які супроводжувальні пункти формули, реферат та фігури), та/або всі стадії будь-якого способу або процесу розкриті так, що можуть бути поєднані в будь-яку комбінацію, за винятком комбінацій, в яких щонайменше деякі з таких ознак та/або стадій, є взаємовиключальними.

15 Кожна ознака, розкрита в цьому описі (включаючи будь-які супроводжувальні пункти формули, реферат та фігури) може бути замінена альтернативними ознаками, що виконують ті ж функції еквівалентного або аналогічного призначення, якщо не вказане інше. Таким чином, якщо не вказане інше, то кожна описана ознака є одним із прикладів тільки характерного ряду еквівалентних або подібних ознак.

20 Винахід не обмежений деталями вищезгаданого(вищезгаданих) втілення(втілень). Винахід поширюється на будь-яку одну нову ознаку, або на будь-яку нову комбінацію ознак, розкритих у цьому описі (включаючи будь-які супроводжувальні пункти формули, реферат та фігури), або на будь-яку одну нову стадію, або будь-яку нову комбінацію стадій будь-якого способу, розкритого в цьому документі.

## 25 ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб екстрагування (мет)акрилової кислоти з водного реакційного середовища, де водне реакційне середовище утворене щонайменше з одного основного каталізатора і щонайменше однієї дикарбонової кислоти, вибраної з малеїнової, фумарової, яблучної, ітаконової, цитраконової, мезаконової і цитрамалевої кислоти або їх сумішей у водному розчині, що містить їх продукти декарбоксилювання у присутності основного каталізатора, включаючи (мет)акрилову кислоту та/або (мет)акрилатну основну сіль, де спосіб включає стадії введення органічного розчинника до згаданого водного реакційного середовища для екстракції розчинником (мет)акрилової кислоти в органічну фазу, який **відрізняється** тим, що додають

30 додаткову кількість щонайменше однієї з згаданих дикарбонових кислот та/або її попередник до згаданого водного реакційного середовища, щоб підвищити екстракцію розчинником (мет)акрилової кислоти в органічний розчинник.

2. Спосіб за п. 1, в якому концентрація (мет)акрилової кислоти у екстрагованій водній фазі становить щонайменше  $0,05 \text{ моль дм}^{-3}$ .

40 3. Спосіб за будь-яким одним з пп. 1 або 2, в якому молярний рівень основного каталізатора до згаданої щонайменше однієї дикарбонової кислоти та/або її попередника підтримують на субстехіометричному рівні відносно утворення її першої кислотної солі протягом процесу екстракції і відповідно визначають кількість доданої дикарбонової кислоти.

45 4. Спосіб за будь-яким одним попереднім пунктом, в якому дикарбонову кислоту та/або її попередник вибирають з лимонної, ітаконової, цитрамалевої, цитраконової і мезаконової кислоти або їх сумішей, більш переважно, лимонної, ітаконової, цитрамалевої і цитраконової кислоти або її сумішей.

50 5. Спосіб за будь-яким одним з пп. 1-3, в якому дикарбонову кислоту вибирають з малеїнової, фумарової і яблучної кислоти або їх сумішей, більш переважно, з яблучної кислоти або її сумішей.

6. Спосіб екстрагування (мет)акрилової кислоти з водного реакційного середовища, де водне реакційне середовище є утвореним щонайменше з одного основного каталізатора і щонайменше однієї дикарбонової кислоти, вибраної з фумарової, малеїнової, яблучної, ітаконової, цитраконової, мезаконової або цитрамалевої кислоти, або їх сумішей у водному розчині і містить їх продукти декарбоксилювання у присутності основного каталізатора, включаючи (мет)акрилову кислоту або (мет)акрилатну основну сіль, де спосіб включає стадії введення органічного розчинника до водного реакційного середовища для екстракції розчинником (мет)акрилової кислоти в органічну фазу, який **відрізняється** тим, що рівень основного каталізатора до згаданої щонайменше однієї дикарбонової кислоти та/або її

55



попередника підтримують на субстехіометричному рівні відносно утворення їх першої кислотної солі протягом процесу екстракції.

7. Спосіб за будь-яким попереднім пунктом, в якому у випадку, коли (мет)акрилова кислота є метакриловою кислотою, то органічний розчинник є привнесеним ззовні органічним розчинником відносно реакційного середовища.

8. Спосіб за будь-яким попереднім пунктом, в якому дикарбонову кислоту вибирають з цитрамалевої або ітаконової кислоти.

9. Спосіб одержання (мет)акрилової кислоти, що включає такі стадії: одержання водного середовища з щонайменше одного основного каталізатора і щонайменше однієї дикарбонової кислоти, вибраної з фумарової, малеїнової, яблучної, ітаконової, цитраконової, мезаконової або цитрамалевої кислоти або їх сумішей;

декарбоксилювання щонайменше однієї дикарбонової кислоти у присутності щонайменше одного основного каталізатора за прийнятних умов температури і тиску, для одержання (мет)акрилової кислоти та/або її основних солей у водному середовищі;

введення органічного розчинника до згаданого водного середовища для екстракції розчинником (мет)акрилової кислоти в органічну фазу;

який **відрізняється** тим, що рівень основного каталізатора відносно до згаданої щонайменше однієї дикарбонової кислоти та/або її попередника підтримують на субстехіометричному рівні відносно утворення протягом процесу екстракції її першої кислотної солі.

10. Спосіб одержання (мет)акрилової кислоти, що включає такі стадії: одержання водного середовища з щонайменше одного основного каталізатора і щонайменше однієї дикарбонової кислоти, вибраної з фумарової, малеїнової, яблучної, ітаконової, цитраконової, мезаконової або цитрамалевої кислоти або їх сумішей;

декарбоксилювання щонайменше однієї дикарбонової кислоти у присутності щонайменше одного основного каталізатора за прийнятних умов температури і тиску, для одержання (мет)акрилової кислоти та/або її основних солей у водному середовищі;

введення органічного розчинника до згаданого водного середовища для екстракції (мет)акрилової кислоти розчинником в органічну фазу;

який **відрізняється** тим, що включає стадію додавання додаткової кількості щонайменше однієї зі згаданих дикарбонових кислот та/або її попередника до згаданого водного середовища, щоб підвищити екстракцію розчинником (мет)акрилової кислоти в органічний розчинник.

11. Спосіб за будь-яким з пунктів 1-10, в якому органічні розчинники для екстракції (мет)акрилової кислоти включають вуглеводневі розчинники або оксигеновані розчинники, зокрема, C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> вуглеводневі розчинники.

12. Спосіб за п. 11, в якому розчинники включають толуол, бензол, етилбензол, ксилол, триметилбензол, октан, гептан, гексан, пентан, циклопентан, циклогексан, циклогептан, циклооктан, циклогексен, метилциклогексан, метилетилкетон, метилметакрилат або їх суміші, або йонні рідини, які є незмішуваними з водою.

13. Спосіб за будь-яким з пп. 11 або 12, в якому сумішшю розчинників для екстракції МАА є C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> вуглеводневий розчинник і MMA.

14. Спосіб одержання полімерів або співполімерів (мет)акрилової кислоти, що включає такі стадії:

(i) одержання (мет)акрилової кислоти відповідно до будь-якого з пп. 9-13;

(ii) полімеризацію (мет)акрилової кислоти, одержаної у стадії (i), необов'язково з одним або декількома співмономерами, з одержанням їх полімерів або співполімерів.

15. Спосіб одержання полімерів або співполімерів естерів (мет)акрилової кислоти, що включає такі стадії:

(i) одержання (мет)акрилової кислоти відповідно до будь-якого з пунктів 9-13;

(ii) естерифікацію (мет)акрилової кислоти, одержаної у стадії (i), з одержанням естеру (мет)акрилової кислоти;

(iii) полімеризацію естеру, одержаного у стадії (ii), необов'язково з одним або декількома співмономерами, з одержанням їх полімерів або співполімерів.

16. Гомополімери або співполімери поліакрилової кислоти, поліметакрилової кислоти, поліалкілакрилату, поліметилметакрилату (PMMA) та полібутилметакрилату, одержані за допомогою способу відповідно до п. 14 або 15.

17. Спосіб одержання метакрилової кислоти, що включає: забезпечення джерела попередника кислоти, що вибирають з аконітової, лимонної та/або ізімонної кислоти;

здійснення стадії декарбоксилювання джерела попередника кислоти шляхом піддавання його джерела у присутності або відсутності основного каталізатора дії достатньо високої

температури, одержуючи дикарбонову кислоту, вибрану з ітаконової, мезаконової, цитраконової та/або цитрамалевої кислоти; та

застосування одержаної дикарбонової кислоти, у способі відповідно до будь-якого з пп. 1-13.

18. Спосіб одержання метакрилової кислоти, що включає:

5 забезпечення джерела попередника кислоти, що вибирають з лимонної та/або ізолимонної кислоти;

здійснення стадії декарбоксилювання та дегідратації джерела попередника кислоти шляхом піддавання його джерела у присутності або відсутності основного каталізатора дії достатньо високої температури, одержуючи дикарбонову кислоту, вибрану з ітаконової, мезаконової та/або цитраконової кислоти; та

застосування одержаної дикарбонової кислоти, у способі відповідно до будь-якого з пп. 1-13.

19. Спосіб екстрагування (мет)акрилової кислоти з водного реакційного середовища у органічну фазу при контактуванні з нею, де водне реакційне середовище утворене щонайменше з одного основного каталізатора і щонайменше однієї дикарбонової кислоти, вибраної з фумарової, малеїнової, яблучної, ітаконової, цитраконової або цитрамалевої кислоти або їх сумішей у водному розчині і містить їх продукти декарбоксилювання у присутності основного каталізатора, включаючи (мет)акрилову кислоту або (мет)акрилатну основну сіль, та органічна фаза містить прийнятний органічний розчинник для згаданої (мет)акрилової кислоти, який **відрізняється** тим, що у водному реакційному середовищі відносний рівень основного каталізатора до згаданої щонайменше однієї дикарбонової кислоти та/або її попередника підтримують на субстехіометричному рівні, відносно утвореної її першої кислотної солі протягом щонайменше частини процесу екстракції.

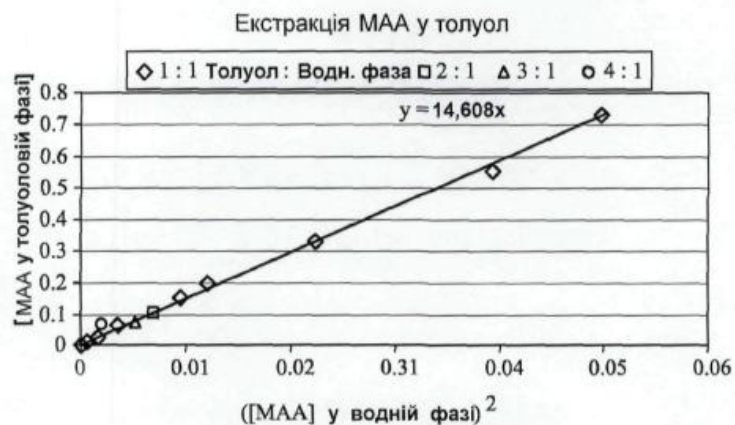
20. Спосіб екстрагування (мет)акрилової кислоти з водного реакційного середовища, де водне реакційне середовище утворене щонайменше з одного основного каталізатора і щонайменше однієї дикарбонової кислоти, вибраної з малеїнової, фумарової, яблучної, ітаконової, цитраконової, мезаконової або цитрамалевої кислоти або їх сумішей у водному розчині і містить їх продукти декарбоксилювання у присутності основного каталізатора, включаючи (мет)акрилову кислоту та/або (мет)акрилатну основну сіль, який включає стадію екстракції розчинником (мет)акрилової кислоти в органічну фазу, яка містить органічний розчинник, при контактуванні зі згаданим водним реакційним середовищем, який **відрізняється** тим, що додають додаткову кількість щонайменше однієї з згаданих дикарбонових кислот та/або їх попередника до згаданого водного реакційного середовища, що містить їх згадані продукти декарбоксилювання у присутності основного каталізатора, щоб підвищити екстракцію розчинником (мет)акрилової кислоти в органічну фазу.

21. Спосіб за будь-яким з пп. 1-13, який включає стадію відокремлення органічної фази від водної фази після екстракції, з наступною подальшою обробкою органічної фази, для виділення екстрагованої у процесі екстракції (мет)акрилової кислоти із органічного розчинника.

22. Спосіб за будь-яким з пп. 1-13 або 19-21, в якому органічний розчинник додають до водного середовища перед або після декарбоксилювання.

23. Спосіб за будь-яким з пп. 1-13 або 19-22, в якому субстехіометричний рівень основи підтримують, за необхідності, після того, як здійснюють подальшу реакцію протягом щонайменше частини процесу екстрагування, який здійснюють після стадії декарбоксилювання.

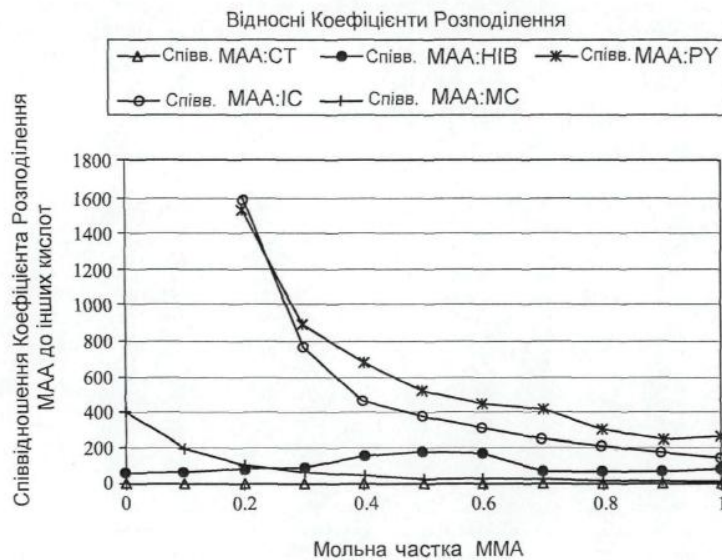
24. Спосіб за будь-яким з пп. 1-13 або 19-23, в якому субстехіометричний рівень основи підтримують протягом всієї реакції та екстрагування.



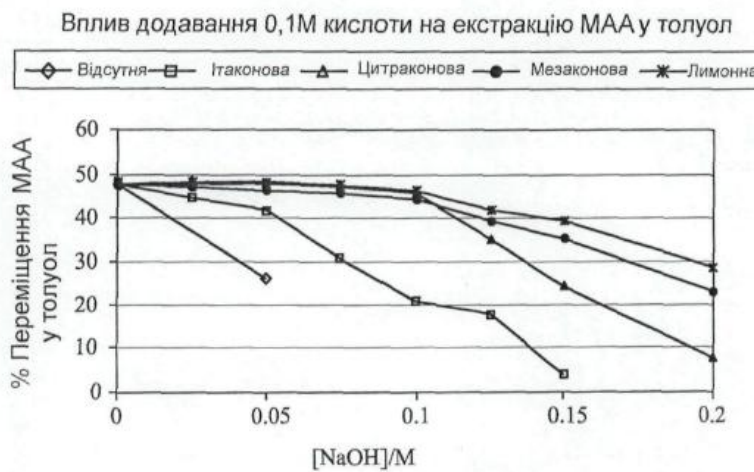
ФІГ. 1



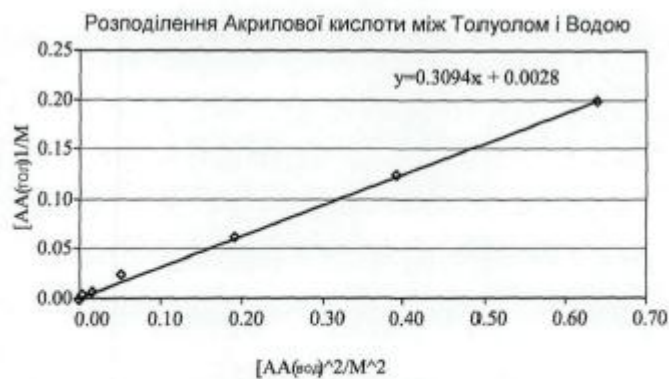
ФІГ. 2



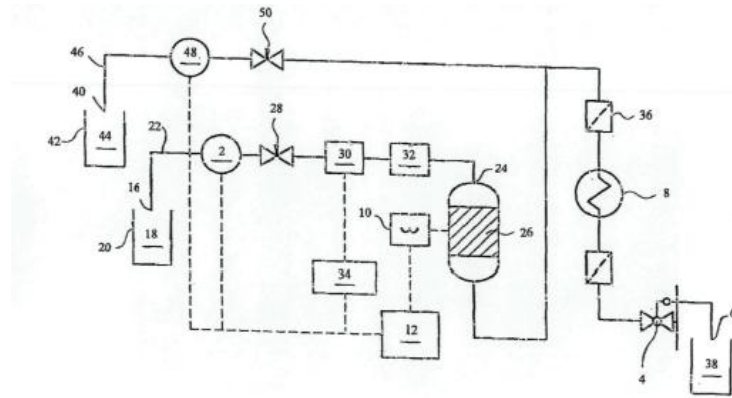
ФІГ. 3



ФІГ. 4



ФІГ. 5



Фіг. 6

Комп'ютерна верстка Л. Бурлак

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601