



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 46933

(13) A

(51) 6 C07C51/21,57/08

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВІНАХІДВИДАЄТЬСЯ ПІД
ВІДПОВІДАЛЬНІСТЬ
ВЛАСНИКА
ПАТЕНТУ

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ КРОТОНОВОЇ КИСЛОТИ

1

2

(21) 98042014

(22) 22 04 1998

(24) 17 06 2002

(46) 17 06 2002, Бюл. № 6, 2002 р.

(72) Федевич Олег Євгенійович, Левуш Сергій Сидорович, Кіт Юрій Володимирович

(73) Державний університет "Львівська політехніка"

(57) Спосіб одержання кротонової кислоти окисленням кротонового альдегду, який відрізняється тим, що окислення здійснюють киснем повітря до конверсії кротонового альдегду 35-62 %, після чого подачу повітря припиняють і реакційну суміш витримують 10-12 год

Винахід стосується рідиннофазного окислення органічних речовин до кисневмісних продуктів, а саме окислення кротонового альдегду до кротонової кислоти, яка має широке і різноманітне використання. Вона є напівпродуктом при виробництві розчинників ефірів целюлози, пластифікаторів акрилових смол, швиваючих агентів, фармацевтичних препаратів, інсектицидів і ефіри застосовують в парфумерії. Широке використання мають і співполімери кротонової кислоти.

Відомий спосіб одержання кротонової кислоти окисленням кротонового альдегду 30-90%-ним пероксидом водню в присутності каталізатора - фенолселенової кислоти (Пат. України № 17568А, Бюл. "Промисл. вл.", № 5, 1997). Таким способом можна досягнути 96% виходу кротонової кислоти. Але пероксид водню є дорогим окислювачем, синтез і застосування якого є вибухонебезпечними процесами. Крім того, процес ускладнюється використанням складного селеновмісного каталізатора, необхідністю його відділення від продуктів і регенерації.

Відомий спосіб одержання кротонової кислоти окисленням кротонового альдегду (А С СРСР № 283212, Б.И. № 31, 1970). Окислення здійснюють молекулярним киснем в присутності 15%мас води і каталізатора - п-толуолсульфокислоти. При 30°C протягом 3 - 4 год конверсія альдегду досягає 45 - 55%.

Але внаслідок того, що із збільшенням конверсії альдегду селективність утворення кротонової кислоти знижується, її вихід на завантажений альдегід є досить низьким і складає 43 - 49%. Крім цього, процес ускладнюється необхідністю виділення і регенерації каталізатора.

В основу винаходу поставлено завдання вдосконалити спосіб одержання кротонової кислоти, в якому за рахунок припинення окислення кротонового альдегду киснем повітря при невисокій конверсії альдегду створюються умови для цілеспрямованого утворення кротонової кислоти окисленням кротонового альдегду утвореним проміжним продуктом - перкротоновою кислотою - без застосування каталізатора, що дозволить збільшити вихід цільового продукту і спростити процес.

Поставлене завдання вирішується тим, що в способі одержання кротонової кислоти окисленням кротонового альдегду, згідно з винаходом, окислення здійснюють киснем повітря до конверсії кротонового альдегду 35 - 62%, після чого подачу повітря припиняють і реакційну суміш витримують 10 - 12 год.

При окисленні кротонового альдегду киснем із збільшенням конверсії альдегду зменшується селективність по кротоновій кислоті. При цьому вихід кислоти на завантажений кротоновий альдегід є трохи більшим 50%.

Використання для подальшого окислення кротонового альдегду іншого окислювача, утвореного на початковій стадії окислення киснем - перкротонової кислоти, дозволяє досягнути високого виходу кротонової кислоти при 70 - 75% конверсії альдегду. При цьому практично витрачається вся перекислота. Таке поєднання використання в одному процесі різних окислювачів (кисню повітря і утвореної в процесі перекислоти) дозволяє збільшити вихід цільового продукту, відмовившись від необхідності застосування каталізатора і його регенерації, що здешевлює і спрощує процес. Суть винаходу пояснюється такими прикладами.

(13) A

(11) 46933

(19) UA

Приклад 1 В термостатований при 45°C скляний реактор з мішалкою поміщають 40мл розчину кротонового альдегду в етилацетаті (3моль/л). Подають потік повітря (4л/год). Через 360хв подачу повітря припиняють. Конверсія кротонового альдегду складає 70%, а селективність за сумою кротонової і перкротонової кислот - 75,1% (кротонової - 96,0, перкротонової - 4,0%). Вихід кротонової кислоти на завантажений кротоновий альдегід - 50,4%.

Приклад 2 Дослід проводять в умовах аналогічних прикладу 1. Подачу повітря припиняють через 80хв, коли конверсія кротонового альдегду складає 35%, а селективність утворення суми кротонової та перкротонової кислот - 92,7% (40% - кротонової та 60% - перкротонової). Оксидат витримують 12год. Конверсія кротонового альдегду зростає до 54,2%. Сумарна селективність утворення кротонової кислоти складає 95,4%, а її вихід - 51,7%.

Приклад 3 Дослід проводять в умовах аналогічних прикладу 1. Подачу повітря припиняють через 120хв, коли конверсія кротонового альдегду складає 54,1%, а селективність утворення суми кротонової та перкротонової кислот - 86,0% (56% кротонової та 44% перкротонової). Оксидат витримують 12год. Конверсія кротонового альдегду зростає до 74,2%. Сумарна селективність утворення кротонової кислоти - 90,0%, а її вихід - 66,7%.

Приклад 4 Дослід проводять в умовах аналогічних прикладу 1. Подачу повітря припиняють через 170хв, коли конверсія кротонового альдегду складає 62,0%, а селективність утворення суми кротонової та перкротонової кислот - 77,9% (82% кротонової та 18% перкротонової). Оксидат ви-

тримують 12год. Конверсія кротонового альдегду зростає до 70,7%. Сумарна селективність утворення кротонової кислоти складає 81,9%, а вихід - 57,9%.

Приклад 5 Дослід проводять в умовах аналогічних прикладу 1.

Подачу повітря припиняють через 120хв, коли конверсія кротонового альдегду складає 54,1%, а селективність утворення суми кротонової та перкротонової кислот - 86,0%. Оксидат витримують 10год. Конверсія кротонового альдегду зростає до 72,4%. Сумарна селективність утворення кротонової кислоти - 88,0%, а її вихід - 64,4%.

З наведених прикладів видно, що позитивного ефекту можна досягнути, припинивши подачу повітря, коли конверсія кротонового альдегду складає 35 - 62%. При нижчій конверсії концентрація перкислоти, що накопилася в оксидаті, недостатня для послідовного окислення непрореагованого кротонового альдегду. При занадто високій конверсії кротонового альдегду (більше 62%) утворюється значна кількість побічних продуктів, що приводить до зниження виходу цільового продукту - кротонової кислоти.

Спосіб одержання кротонової кислоти, що патентується, дозволяє здійснити його технічно простими засобами, не потребує для свого здійснення особливого обладнання і може бути здійсненим на існуючому обладнанні виробництва ацетальдегду, де кротоновий альдегід є побічним продуктом.

Крім того, використання запропонованого способу одержання кротонової кислоти дозволить спростити і здешевити процес за рахунок усунення необхідності застосування каталізатора, його виділення і регенерації.