



УКРАЇНА

(19) UA (11) 61709 (13) A
(51) 7 C07C57/045, C07C57/055МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДВидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ НЕНАСИЧЕНОЇ КИСЛОТИ

1

2

(21) 2003042815

(22) 01 04 2003

(24) 17 11 2003

(46) 17 11 2003, Бюл. № 11, 2003 р

(72) Піх Зорян Григорович, Долошицька Галина
Павлівна, Нікітшин Євген Юрійович(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА
ПОЛІТЕХНІКА"

(57) Спосіб одержання ненасиченої кислоти окисненням ненасиченого альдегиду пероксидом водню в присутності спирту та селеновмісного каталізатора, який відрізняється тим, що як ненасичений альдегід використовують α -етилакролеїн або кротоновий альдегід, як спирт-гліцидол або аліловий спирт, а окиснення здійснюють при мольному співвідношенні ненасичений альдегід/аліловий спирт = $1/0,25 \div 10$

Винахід належить до одержання ненасичених органічних сполук, які містять карбоксильні групи, зв'язані з ациклічними атомами вуглецю окисненням у рідкій фазі зокрема до одержання ненасиченої кислоти та її естеру, котрі містять ненасичені зв'язки і застосовуються у різних галузях промисловості: лакофарбовій, текстильній та ін.

Відомий спосіб одержання ненасиченої кислоти окисненням ненасиченого альдегиду пероксидом водню в присутності спирту та селеновмісного каталізатора [Спосіб получения α -алкилакриловых кислот А с №798090 СССР, М Кл³ C07C57/03, C07C57/055 /Г А Денис, З Г Піх, И И Ятчишин и Д К Толопко (СССР) №2630187/23-04, Заявлено 19 06 78, Опубл 23 01 81, Бюл №3 -4с]

Відомий спосіб [Спосіб получения α -алкилакриловых кислот А с №798090 СССР, М Кл³ C07C57/03, C07C57/055 /Г А Денис, З Г Піх, И И Ятчишин и Д К Толопко (СССР) №2630187/23-04, Заявлено 19 06 78, Опубл 23 01 81, Бюл №3 -4с] одержання ненасиченої кислоти окисненням ненасиченого альдегиду пероксидом водню в присутності спирту та селеновмісного каталізатора

Однак, оскільки як спирт використовували третинні спирти (третбутиловий та третаміловий) в цьому способі утворюється лише ненасичена кислота, з якої потім можна одержати естер ненасиченої кислоти з метиловим спиртом в присутності інгібітора полімеризації та тіонілхлориду [Спосіб получения метиловых эфиров α -алкилакриловых кислот А с №829615 СССР, М Кл³ C07C69/54,

C07C67/08 /Г А Денис, И И Ятчишин, З Г Піх (СССР) №2701742/23-04, Заявлено 27 11 78, Опубл 15 05 81, Бюл №18 -4с]

В основу винаходу поставлене завдання створити спосіб одержання ненасиченої кислоти, в якому використання спиртів іншої будови забезпечило би протікання процесу окиснення ненасиченого альдегиду з одночасним утворенням ненасиченої кислоти та її естеру

Поставлене завдання вирішується тим, що в способі одержання ненасиченої кислоти окисненням ненасиченого альдегиду пероксидом водню в присутності спирту та селеновмісного каталізатора, згідно з винаходом, як ненасичений альдегід використовують α -етилакролеїн або кротоновий альдегід, як спирт-гліцидол або аліловий спирт, а окиснення здійснюють при мольному співвідношенні ненасичений альдегід/аліловий спирт = $1/0,25 \div 10$

Це дозволяє сумісно одержати ненасичену кислоту та її естер з двома ненасиченими зв'язками або з ненасиченим зв'язком та епоксидним циклом, що дає змогу розширити область застосування естеру

Для сумісного одержання ненасиченої кислоти та естеру ненасиченої кислоти були використані

α -етилакролеїн - $M_r=84,12 \text{ кг/кмоль}$, $\rho=849 \text{ кг/м}^3$,
кротоновий альдегід - $M_r=70,08 \text{ кг/кмоль}$,
 $\rho=858 \text{ кг/м}^3$,

аліловий спирт - $M_r=58,08 \text{ кг/кмоль}$, $\rho=854 \text{ кг/м}^3$,
гліцидол - $M_r=74,1 \text{ кг/кмоль}$, $\rho=1116,5 \text{ кг/м}^3$ ТУ 6-09-3861,

пероксид водню - $M_r=34 \text{ кг/кмоль}$, $\rho=1212,5 \text{ м}^3$
(при концентрації пероксиду водню 45% (мас.))

(19) UA (11) 61709 (13) A

Приклад 1

У реактор, який термостатували при температурі реакції (303K) завантажували 0,003моль (0,3г) катализатора, 0,1моль (5,8г) алілового спирту та 0,1моль (8,4г) α -етилакролеїну. Суміш витримували при перемішуванні протягом 3-6 хвилин для термостатування та гомогенізації суміші. Відтак у реактор додавали 0,11моль (8,2г) пероксиду водню з вмістом основної речовини 45% (мас). Надалі підтримували температуру 303K. Після 5 годин проведення реакції конверсія α -етилакролеїну становила 84,2%, конверсія пероксиду водню - 85,2%, одержали 5,92г α -етилакрилової кислоти з виходом 70,5% та 1,15г алілетилакрилату з виходом 13,6%.

Приклад 2

Процес сумісного одержання α -етилакрилової кислоти та її естеру здійснювався аналогічно як у прикладі 1. За винятком того, що як спирт використовувався гліцидол, який завантажували в кількості 0,025моль (1,85г). Після 5 годин проведення реакції конверсія α -етилакролеїну становила 57,4%, конверсія пероксиду водню - 58,0%, одержали 3,83г α -етилакрилової кислоти з виходом 45,6% та 0,99г гліцидилетилакрилату з вихо-

дом 11,8%.

Приклад 3

Процес сумісного одержання ненасиченої кислоти та її естеру здійснювався аналогічно як у прикладі 1. За винятком того, що аліловий спирт завантажували в кількості 1,0моль (58,0г) і вихідним альдегідом був кротоновий альдегід, який завантажували в кількості 0,1моль (7,0г). Після 5 годин проведення реакції конверсія кротонового альдегіду становила 76,9%, конверсія пероксиду водню - 74,4%, одержали 3,93г кротонової кислоти з виходом 56,2% та 1,45г алілкротонату з виходом 20,7%.

Приклад 4

Процес сумісного одержання кротонової кислоти та її естеру здійснювався аналогічно як у прикладі 3. За винятком того, що як спирт використовували гліцидол, який завантажували в кількості 0,2моль (14,8г). Після 5 годин проведення реакції конверсія кротонового альдегіду становила 83,9%, конверсія пероксиду водню - 84,8%, одержали 4,79г кротонової кислоти з виходом 68,4% та 1,09г гліцидилкротонату з виходом 15,5%.