



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **50200** (13) **U**  
(51) **МПК (2009)**  
**C07C 29/48 (2006.01)**  
**C07C 33/00**

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під  
відповідальність  
власника  
патенту

### (54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ БЕНЗАЛЬДЕГІДУ

1

(21) u200913200  
(22) 18.12.2009  
(24) 25.05.2010  
(46) 25.05.2010, Бюл.№ 10, 2010 р.  
(72) ГАЛСТЯН АНДРІЙ ГЕНРІЙОВИЧ, ГАЛСТЯН  
СЕРГІЙ ГЕНРІЙОВИЧ  
(73) ІНСТИТУТ ХІМІЧНИХ ТЕХНОЛОГІЙ СХІДНО-  
УКРАЇНСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕ-  
ТУ ІМЕНІ В.ДАЛЯ (М. РУБІЖНЕ)

2

(57) Спосіб одержання бензальдегіду шляхом окиснення толуолу, який **відрізняється** тим, що окиснення ведуть в розчині оцтового ангідриду і сульфатної кислоти озоновмісними газами при атмосферному тиску, температурі 0-40 °С, в присутності каталізаторів - солей марганцю і бромідів лужних металів.

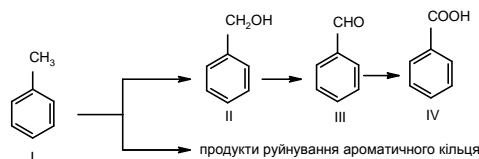
Корисна модель належить до способу одержання ароматичних альдегідів, конкретно до способу одержання бензальдегіду, який використовується у виробництві синтетичних барвників, біологічно активних і духмяних речовин та продуктів тонкого органічного синтезу. У промисловості бензальдегід виробляється окисненням толуолу  $MnO_2$  в середовищі сульфатної кислоти, або у паровій фазі киснем повітря на ванадієвому каталізаторі, гідролізом бензил і бензиліденхлоридів, синтезом з бензолу і оксиду вуглецю (II) тощо [1]. Однак на сьогодні більшість з цих методів втрачає свою практичну, екологічну і економічну привабливість, оскільки кожний з них має суттєві недоліки, що стримує їх подальше використання.

Сьогодні активно розвивається напрямок прямого окиснення толуолу до бензальдегіду молекулярним киснем у рідкій фазі. Відомий спосіб отримання бензальдегіду [2] полягає в окисненні толуолу молекулярним киснем при температурі 100-140°C і надлишковому тиску 5,5 МПа в середовищі оцтової кислоти у присутності ацетату марганцю і броміду натрію. При конверсії толуолу 17% досягнута селективність окиснення по бензальдегіду становить 76%. Недоліком відомого способу одержання бензальдегіду є: низькі питома продуктивність і вихід продукту (76,0%) в умовах низького ступеня перетворення толуолу (<17%); значна залежність конверсії толуолу і виходу бензальдегіду (при  $t = 140^\circ C$  відповідно 20,1 і 48,3%) від незначних коливань температури; жорсткі умови процесу ( $t = 120^\circ C$ ;  $P = 5,5$  МПа). Все це ускладнює ведення процесу, його апаратне оформлення.

Метою корисної моделі є підвищення виходу цільового продукту та спрощення технології окиснення толуолу. Зазначена мета досягається тим, що окиснення толуолу ведуть озонотоксичною сумішшю в середовищі оцтового ангідриду в присутності сульфатної кислоти, солей марганцю і броміду калію при температурі 0-20°C. ^

Дослідним шляхом було встановлено, що окиснення толуолу озonom в оцтовому ангідриді перебігає по двох напрямках: переважно по ароматичному кільцю з утворенням озонідів (92,0%) (1), в меншій мірі, по метильній групі з окисненням її до карбоксильної групи (5,8%) (2). Бензиловий спирт та бензальдегід в цих умовах утворюються у вигляді «слідів».

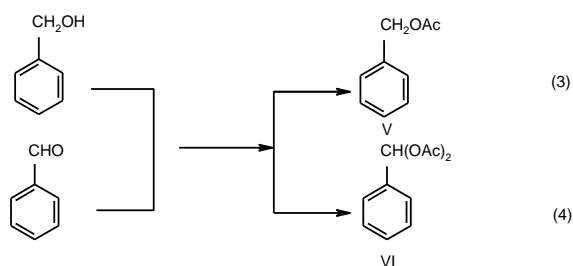
Окиснення можливо призупинити на стадії утворення бензилового спирту і бензальдегіду введенням в оксидат сульфатної кислоти. Спирт і альдегід в момент їх появи ацилюються з утворенням більш стійких до дії озону бензилацетату (3) і бензилідендіацетату (4), які можуть накопичуватись у системі в якості кінцевих продуктів. Однак, і в цих умовах селективність окиснення по метильній групі не перевищує 6%.



(1)

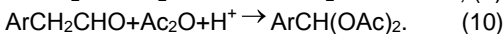
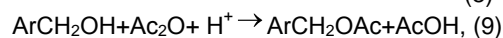
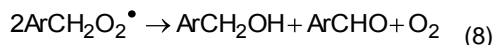
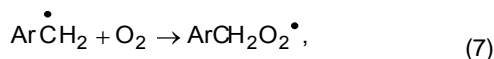
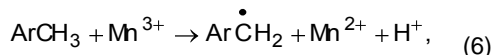
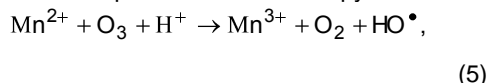
(2)

(19) **UA** (11) **50200** (13) **U**



$K_I = 0,87$ ;  $K_{II} = 3,40$ ;  $K_{III} = 2,30$ ;  $K_V = 0,50$ ;  $K_{VI} = 0,35$  л/моль·с.

Селективність окиснення толуолу озonom по металній групі значно підвищується в умовах озонування толуолу в оцтовому ангідриді в присутності сульфатної кислоти та солей металів змінної валентності (переважно солей марганцю). В присутності ацетату марганцю озон насамперед швидко реагує з Mn (II) з утворенням активних часток Mn (III) (реакція 5;  $K = 19,2$  л/моль·с;  $5^\circ\text{C}$ ), які мають високу субстратну селективність до окиснення метиларенів по метильній групі:



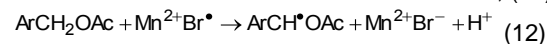
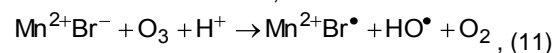
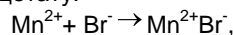
Утворені за реакціями (9)  $\text{ArCH}_2\text{OAc}$  і (10)  $\text{ArCH}(\text{OAc})_2$  за структурою відповідають (V) і (VI).

В умовах каталізу ацетатом марганцю при температурі  $5^\circ\text{C}$  при конверсії толуолу 100% досягається селективність окиснення по метильній групі 89,5%. Бензальдегід утворюється у двох формах - власно бензальдегід - 30% і бензилідендіацетат - 17,5% (сумарний вихід 47,5%). Поряд з альдегідом утворюється 42,0% бензилацетату. Здійснити окиснення толуолу з переважним утворенням бензальдегіду в цих умовах не вдається.

Збільшити глибину окиснення толуолу з переважним утворенням бензальдегіду (у вигляді ацильованої і неацильованої форми) стає можливим лише в умовах каталізу реакції сумішню солей металів змінної валентності (переважно солей марганцю) і бромідів лужних металів. В присутності марганець-бромідного каталізатору, сульфатної кислоти і температурі  $5^\circ\text{C}$  при конверсії толуолу 100% вихід бензальдегіду досягає 82,5% (бензальдегід - 10,0%, бензил і денді ацетат - 72,5%). Поряд з бензальдегідом утворюється 7,5% бензилацетату.

Переважає утворення бензальдегіду в умовах каталізу марганецьбромідним каталізатором пояснюється появою у системі більш активної каталітичної частки, яка спроможна окислювати з більш

високою швидкістю бензилацетат до бензилідендіацетату:



Подальше окиснення прохснить за схемою реакцій (7), (8) і (9).

Особливістю корисної моделі є і те, що окиснення толуолу проходить при атмосферному тиску і низьких температурах ( $0-40^\circ\text{C}$ ) з конверсією толуолу 100%.

#### Приклад 1

У 100 мл оцтового ангідриду при температурі  $20^\circ\text{C}$  додають 11,0 г (1,2 моль/л) толуолу, 23,5 г (2,4 моль/л) сульфатної кислоти, 5,0 г (0,24 моль/л) чотирьох водного ацетату марганцю і 2,4 г (0,24 моль/л) броміду калію. Отриманий розчин завантажують у скляний реактор з пористою перегородкою для диспергування газу, термостатують при  $5^\circ\text{C}$  і подають озonoпovітряну суміш зі швидкістю 60 л/год. з концентрацією озону 0,68% об'ємних. Після 3 год. окиснення реакційну масу аналізують на відсутність толуолу. При позитивних результатах аналізу суміш легких продуктів окиснення толуолу, що містить оцтову кислоту і оцтовий ангідрид, бензальдегід, бензилацетат і бензилідендіацетат, піддають ступінчастій розгонці: спочатку при нормальному тиску і температурі  $116-118^\circ\text{C}$  відганяють фракцію оцтової кислоти; при нормальному тиску і температурі  $139-140^\circ\text{C}$  - фракцію оцтового ангідриду, у вакуумі з розрядженням  $7,0 \cdot 10^{-2}$  МПа і температурі  $108-110^\circ\text{C}$  - фракцією бензальдегіду.

Маслянистий залишок, що містить бензилацетат і бензилідендіацетат піддають гідролізу кип'ятінням у розчині хлористої кислоти і метилового спирту. Після кип'ятіння реакційну масу виливають на охолоджену до  $5^\circ\text{C}$  воду, органічний шар екстрагують ефіром, потім у вакуумі з розрядженням  $7,0 \cdot 10^{-2}$  МПа і температурі  $108-110^\circ\text{C}$  відганяють бензальдегід, а з розрядженням  $1,3 \cdot 10^{-2}$  МПа і температурі  $93-95^\circ\text{C}$  - фракцію бензилового спирту.

Отримують 10,5 г бензальдегіду, вихід від теоретичного 82,5%;  $T_{\text{кип}} = 178,5 - 179,0^\circ\text{C}$ ; і 1,0 г бензилового спирту, вихід від теоретичного 7,5%,  $T_{\text{кип}} = 205,6 - 206,0^\circ\text{C}$ .

#### Приклад 2

Процес проводять, як і в прикладі 1, але замість  $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  використовують  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Отримують 10,4 г бензальдегіду, вихід від теоретичного 81,8%,  $T_{\text{кип}} = 178,5 - 179,0^\circ\text{C}$ ; і бензилового спирту, вихід від теоретичного 7,4%,  $T_{\text{кип}} = 205,6 - 206,0^\circ\text{C}$ .

#### Приклад 3-8

Процес проводять в умовах прикладу 1, але при різних концентраціях ацетату марганцю. Вихід цільових продуктів приведено у таблиці 1.

Таблиця 1

Вплив концентрації ацетату марганцю на вихід продуктів реакції

Приклад	[Mn(OAc) <sub>2</sub> •4H <sub>2</sub> O], моль/л	Бензальдегід		Бензиловий спирт	
		Вихід, %	T <sub>кип</sub> °C	Вихід, %	T <sub>кип</sub> °C
3	0,000	2,2	178,5	3,8	205,6
4	0,007	30,5	178,0	2,9	205,6
5	0,015	46,6	179,0	4,2	206,0
6	0,060	68,5	178,5	6,6	206,0
7	0,120	75,5	179,0	6,0	206,0
8	0,240	82,5	178,5	7,5	206,0

Приклад 9-13

Процес проводять як у прикладі 1, але при різних концентраціях броміду калію. Вихід цільових продуктів приведено у таблиці 2.

Таблиця 2

Вплив концентрації броміду калію на вихід продуктів реакції

Приклад	[KBr], моль/л	Бензальдегід		Бензиловий спирт	
		Вихід, %	T <sub>кип</sub> °C	Вихід, %	T <sub>кип</sub> °C
9	0,000	47,5	179,0	42,0	205,6
10	0,015	46,3	179,0	41,9	205,6
11	0,030	61,5	178,5	27,1	205,6
12	0,120	76,8	178,5	12,1	206,0
13	0,240	82,5	178,5	7,5	206,0

Приклад 14-17

Процес проводять в умовах прикладу 1, але при різних температурах. Вихід цільових продуктів приведено у таблиці 3.

Таблиця 3

Вплив температури на вихід продуктів реакції

Приклад	Температура, °C	Бензальдегід		Бензиловий спирт	
		Вихід, %	T <sub>кип</sub> °C	Вихід, %	T <sub>кип</sub> °C
14	0	82,0	178,5	7,5	206,0
15	5	82,5	178,5	7,5	206,0
16	20	79,2	179,5	7,5	206,5
17	40	72,5	180,0	7,3	207,3

Використання запропонованого способу одержання бензальдегіду дозволяє підвищити вихід бензальдегіду з 70,0% до 82,5%, конверсію толуолу з 17,1% до 100,0%, здійснити процес у м'яких умовах (атмосферний тиск, t = 0 - 40°C) в досить широкому інтервалі без суттєвого зниження виходу цільового продукту.

## Список літератури

1. Ворожцов Н.Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. -М.: Госхимиздат, 1955.- 839с.

2. European Pat. office № 063666 Chaudhari R.V., Rane V.H., Deshmukh A.A., Divekar S.S. IPC C07C 45/36; filed: 27.07.2005.