

І.Я. Почапська, Ю.Я. Хлібишин*
 Національний університет "Львівська політехніка",
 кафедра охорони праці,
 *кафедра технології органічних продуктів

ОСОБЛИВОСТІ ОДЕРЖАННЯ 3-МЕТИЛКРОТОНОВОЇ КИСЛОТИ

© Почапська І.Я., Хлібишин Ю.Я., 2011

Досліджені технологічні аспекти процесу одержання 3-метилкротонової кислоти у присутності хлористого водню. Досліджено вплив температури і часу на вихід кислоти, визначено оптимальні умови здійснення реакції.

Ключові слова: 3-метилкротонова кислота, хлористий водень.

The technological aspects of the process of producing of 3-methylcrotonic acid in the present chloral acid have been thoroughly investigated. The influence temperature & time by yield 3-methylcrotonic acid is studied. The optimal conditions of the process of synthesis 3-methylcrotonic acid are determined.

Key words: 3-methylcrotonic acid, chlorous hydrogen.

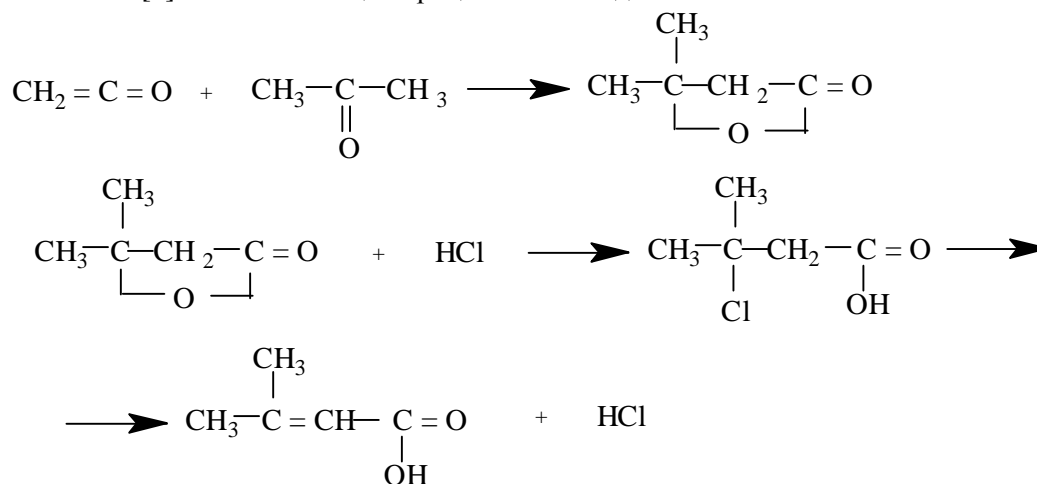
Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями. Акрилову, метакрилову, а також кротонову кислоти порівняно легко одержати окисненням відповідних альдегідів, то β-алкілкротонів кислоти найпростіше одержувати з відповідних β-лактонів. Відомі методи одержання 3-метилкротонової кислоти є малоефективними, оскільки виходи цільового продукту дуже низькі.

Отже, для підвищення ефективності здійснення процесу одержання 3-метилкротонової кислоти необхідно дослідити закономірності перебігу цієї реакції з метою встановлення оптимальних параметрів процесу та підвищення чистоти та виходу кінцевого продукту.

Аналіз досліджень і публікацій У літературних джерелах інформація про β-алкілкротонів кислоти фактично обмежена. Існуючі дані обмежуються інформацією 50–70-х років ХХ ст., коли в США проводилися фундаментальні дослідження в цій галузі. В опублікованих роботах по одержанню β-алкілкротонів кислот досить добре описана процедура їх одержання [1, 2].

Деяко детальніше розглянемо деякі запропоновані способи одержання β-алкілкротонів кислот. Слід зазначити, що більшість відомих способів одержання таких кислот з β-лактонів зводяться до того, щоб здійснити процес без виділення останніх з реакційної суміші [1].

3-Метилкротонову кислоту одержують реакцією взаємодії ацетону з кетеном в присутності перхлорату магнію або тіоціанату в присутності 15 %-ї соляної кислоти. Вихід β-метилкротонової кислоти 40–60 % [4]. Схематично цей процес можна подати так:



У споріднених роботах деякі автори зазначають, що при створенні інших умов нейтралізації каталізатора, виділення залишків ацетону і води вихід 3-метилкротонової кислоти становить 60–90 % [1, 4] і 85–90 % [2, 3]. 3-Метилкротонову кислоту можна одержати з β -лактону, не виділеного з реакційної суміші, в присутності 15 %-ї соляної кислоти через проміжну оксикарбоксильну кислоту.

Аналогічно, не виділяючи з реакційної суміші одержаних β -лактонів, їх гідролізують до нестабільної β -гідроксикислоти, яка дегідратує до 3-метилкротонової кислоти [2].

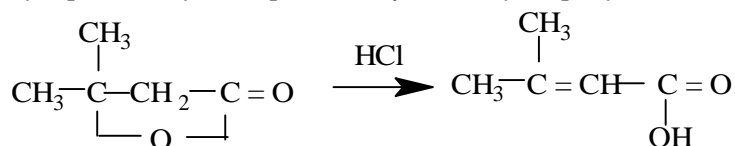
У літературних даних не вказано ані оптимального співвідношення ацетон: хлористий водень (який застосовують у вигляді соляної кислоти), ні не наведено впливу температури і часу на вихід β -алкілкротонових кислот.

Крім вищезазначених способів одержання, β -заміщені акрилові кислоти одержують з β -алкілзаміщених лактонів у розчині бензолу в присутності сірчаної кислоти (0,3 мас. %) з виходом 89 %.

Відомий також метод одержання 3-метилкротонової кислоти з β -метилалілхлориду і CO_2 в присутності магнієвої стружки, процес здійснюють за температури 213 К. Вихід 3-метилкротонової кислоти 73 % [5].

Отже, враховуючи наведені літературні дані, можна зробити висновок, що практично єдиним ефективним способом одержання β -алкілкротонових кислот є їх одержання через β -лактони, оскільки останній запропонований спосіб одержання з β -метилалілхлориду здійснюється при низьких температурах і вимагає спеціального і дорогого обладнання, тому є препаративним.

Метою дослідження було встановлення оптимальних умов одержання 3-метилкротонової кислоти з 3-метил- β -бутиролактону ізомеризацією β -лактону в присутності хлористого водню:



У роботі досліджено оптимальні умови синтезу 3-метилкротонової кислоти, зокрема вплив температури і часу на вихід кислоти.

Досліди проводили при мольному співвідношенні β -лактон : хлористий водень = 1:1.5. Початкова концентрація β -лактону - 2.58 моль/дм³. Попередніми дослідженнями було встановлено, що при змішуванні β -лактону з соляною кислотою спостерігається розігрівання реакційної суміші, тому вихідні реагенти попередньо заохолоджували до 273 К, і процес змішування β -лактону з соляною кислотою проводили з такою швидкістю, щоб температура в реакційному середовищі не перевищувала 283 К.

Після змішування реакційну масу нагрівали до температур 303–353 К, протягом відповідно 0.5–4 год, відтак, реакційну масу охолоджували.

Одержання 3-метилкротонових кислот здійснювали так: до попередньо заохолодженої до 273 К 15 %-ї соляної кислоти поступово додавали охолоджений 3-метил- β -бутиролактон з такою швидкістю, щоб температура в реакторі не перевищувала 283 К. Мольне співвідношення β -лактон : хлористий водень = 1:1.5. Потім реакційну масу нагрівали до 355 К і витримували при цій температурі впродовж двох годин. Відтак реакційну масу охолоджували, в результаті викристалізувалася 3-метилкротонова кислота, яку відфільтровували і промивали холодною дистильованою водою від іонів хлору. Таку послідовність операцій “нагрівання-охолодження-кристалізація” проводили доти, поки викристалізувалася кислота. Потім синтезовану кислоту сушили у вакуум-сушильній шафі при температурі. Результати досліджень наведені в табл. 1.

Аналізуючи дані, наведені в табл. 1, спостерігаємо деяку невідповідність між масою 3-МКК і зменшенням маси реакційної суміші. Це пояснюється тим, що під час нагрівання реакційної суміші відбувається частковий розклад 3-метил- β -бутиролактону. При проведенні дослідів візуально спостерігається виділення газів, особливо це проявляється в початковий період часу. Аналіз і ідентифікація цих газів показали, що це ізобутилен і CO_2 .

Таблиця 1

Умови процесу одержання 3-метилкротонової кислоти (мольне співвідношення 3-метил- β -бутиролактон : HCl = 1:1.5; концентрація β -лактону моль/дм³; тривалість нагрівання 10 хв; температура нагрівання-353 К)

Номер операції	Маса реакційної суміші, г	Маса реакційної суміші після нагрівання, г	Маса реакційної суміші після охолодження, г	Маса вологої 3-метилкротонової кислоти, г	Маса сухої 3-метилкротонової кислоти, г	Вихід, %
1	876	856	789	70	53	30.8
2	789	778	736	38	28	16.3
3	731	724	696	25	14	8.1
4	696	691	671	19	11	6.4
5	671	668	651	14	8	4.7
6	651	648	637	9	5	2.9
7	637	635	628	6	3	1.7
8	628	626	622	3	2	1.2
9	622	621	618	2	1	0.6
10	618	616	613	2	1	0.6
11	613	611	608	2	1	0.6
ВСЬОГО				190	127	73.8

Аналогічні досліди проводили нагріваючи реакційну суміш 20, 30 і 60 хв. Проте виходи 3-метилкротонової кислоти були майже однакові.

Чистоту одержаної 3-метилкротонової кислоти перевіряли аналізуючи її на кислотність, ненасиченість і хроматографічно. Крім того, проводили спектральний аналіз з метою ідентифікації одержаного продукту.

Визначені фізико-хімічні характеристики 3-метилкротонової кислоти, згідно з методиками, наведеними в літературі (табл. 2)

Таблиця 2

Фізико-хімічні характеристики 3-метилкротонової кислоти

Температура плавлення, К/кПа	d_4^{20} г/см ³	n_D^{20}	Теоретично, %		Практично, %	
			С	Н	С	Н
364/4.00	0.937	1.4230	63.16	8.77	59.74	8.79

Висновки: На основі досліджень визначено оптимальні умови здійснення реакції одержання 3-метилкротонової кислоти з 3-метил- β -бутиролактону. Встановлено оптимальні умови здійснення процесу. Одержана 3-метилкротонова кислота має порівняно невисоку чистоту і містить від 94.1 % до 96.8 % основної речовини.

Чистоту одержаних визначали хроматографічно та за допомогою ІЧ-спектроскопії.

1. Пат. США № 2.450.118. Process for preparing of β -lactones / John R. Caldwell; Rochester, N.Y. a corporation of New Jersey; НКИ 260/344. – 12 с. 2. Пат. США №2.450.133. Preparation of beta lactones / Hugh J.Hagemeyer; Rochester, N.Y. a corporation of New Jersey; НКИ 260/344. – 12 с. 3. Пат. США № 2.450.117. Preparation of beta lactones / John R. Caldwell; Rochester, N.Y. a corporation of New Jersey; НКИ 260/344.-12 с. 3. Пат. США № 2.450.118. Process for preparing of β -lactones / John R. Caldwell; Rochester, N.Y. a corporation of New Jersey; НКИ 260/344. – 12 с. 4. Пат. Англії № 1.189.400. A process for the preparation of unsaturated aliphaticcarboxelic acid & lactones / Rodde Johamas, Kok Ricket Medema Dirk; НКИ 260/344. – 6 с. 5. Unbersuehungen uber die Bigene von

*Terpenen und Terpenoiden mit markiren Verbindungen. I. Darstellung der radioaktiven Ausgangs-substanzen β, β -Dimethylactylsaure, Geraniumsaure, Farnesylsaure und ω -Geranylgeraniumsaure / Sandermen Wilhelm; Stockmann Hans Chem. – Berlin, 1951. – P. 924–929. 6. Почанська І.Я., Котович Х.З., Мокрий Є.М. Синтез 3-метил-*b*-бутиролактону, 3-метил-кротонової кислоти та її похідних // Доп. НАН України. – 1998. – № 10. – С. 157–161.*

УДК 541.128.13

В.В. Івасів

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра технології органічних продуктів

КОНДЕНСАЦІЯ АЦЕТОНУ З ФОРМАЛЬДЕГІДОМ НА ТВЕРДИХ $\text{Na}_2\text{HPO}_4 - \text{K}_2\text{CO}_3$ КАТАЛІЗАТОРАХ

© Івасів В.В., 2011

Досліджено процес газофазної конденсації ацетону з формальдегідом в метилвінілкетон на бінарних каталітичних системах. Встановлено вплив складу $\text{Na}_2\text{HPO}_4 - \text{K}_2\text{CO}_3$ каталізаторів та умов проведення процесу на конверсію реагентів, вихід та селективність утворення продуктів реакції. Визначено оптимальний каталізатор та оптимальні умови проведення процесу.

Ключові слова: конденсація ацетону з формальдегідом, каталізатор, конверсія реагентів.

Process of the condensation of acetone with formaldehyde to methylvinylketone in gas state on binary catalysts has been investigated. The effect of $\text{Na}_2\text{HPO}_4 - \text{K}_2\text{CO}_3$ catalyst's composition and conditions of carrying out of the process on conversion of the reagents, yield and selectivity of formation of methylvinylketone has been determined. Optimal catalyst and optimal conditions of carrying out of the process have been found.

Key words: condensation of acetone with formaldehyde, catalyst, conversion of reagents.

Постановка проблеми. Метилвінілкетон (МВК) є сировиною для синтезу багатьох полімерних продуктів. Полімери на основі МВК зважаючи на свої властивості, як прозорість, механічна міцність, стійкість до старіння та біологічна активність користуються високим попитом у світі [1]. Основними методами синтезу МВК сьогодні є гідратація вінілацетилену в присутності солей ртуті та рідиннофазна конденсація ацетону з формальдегідом у присутності лугів або вторинних амінів. Недоліками першого методу є використання вибухонебезпечної сировини, токсичність каталізатора, складне апаратурне оформлення. Під час синтезу МВК рідиннофазною конденсацією утворюється велика кількість побічних продуктів, тому значно зростають витрати на його очищення. Ці причини зумовлюють високу собівартість МВК.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Одним з нових шляхів, на нашу думку, є газофазна конденсація ацетону з формальдегідом на гетерогенних каталізаторах. Як показали наші попередні дослідження, проведення конденсації в газовій фазі на солях лужних металів, нанесених на силікагель, дозволяє позбутися недоліків рідиннофазної конденсації [2]. Встановлено, що найвищу активність проявляє каталізатор на основі гідрофосфату натрію в суміші з карбонатом лужного металу.

Мета. Метою роботи є дослідження бінарних каталітичних систем на основі суміші гідрофосфату натрію та карбонату калію.