

ОДНОСТАДІЙНЕ ОДЕРЖАННЯ МЕТИЛЕТАКРИЛАТУ

Йосип Ятчишин, Марія Федевич, Галина Маршалок

Національний університет «Львівська політехніка»

mfedevych@gmail.com

Досліджено можливість одержання естерів α -алкілакрилових кислот окисненням α -алкілакролеїнів в спиртах пероксидами в одну стадію. Запропоновано принципову технологічну схему установки для одностадійного процесу одержання метилетакрилату.

Естери α -алкілакрилових кислот займають провідне місце серед мономерів, які використовуються в різних галузях промисловості. Проблема розширення їх виробництва гальмується високою вартістю та трудомісткістю застосовуваних багатадійних методів синтезу, які, окрім інших можливих, звичайно включають в себе стадії окиснення α -алкілакролеїнів до кислот і отримання естерів. Остання стадія є або естерифікацією α -алкілакрилових кислот спиртами, або переестерифікацією цих кислот вищими спиртами, або алкоголізом хлорангідридів α -алкілакрилових кислот. Цього можна практично повністю уникнути при одержанні α -алкілакрилатів в одну стадію рідиннофазним окисненням суміші α -алкілакролеїну і спирту молекулярним киснем, а особливо, з використанням зв'язаної форми активного кисню – надкислот або пероксиду водню.

Нами встановлено, що при окисненні α -алкілакролеїнів в первинних спиртах, окрім відповідних ненасичених кислот, утворюється до 10-15% їх естерів. Це вказує на принципову можливість одержання алкілакрилатів одностадійним рідиннофазним способом окиснення α -алкілакролеїнів надкислотами в первинних спиртах. З'ясовано, що в процесі окиснення α -алкілакролеїнів надкислотою в розчині оцтової кислоти в присутності спиртів утворюється α -алкілакрилова кислота та її естер, а не естер оцтової кислоти. Запропоновано механізм утворення продуктів.

У випадку каталітичного окиснення α -етилакролеїну пероксидом водню в спиртових розчинах зазначено, що в таких розчинах поряд з вільним альдегідом існує його напівацетальна форма. В цьому випадку альдегід окиснюється до кислоти, а напівацеталь – до суміші кислоти та естеру. Сумарна селективність за ненасиченою кислотою та естером складає 95-97% при молярному співвідношенні естер:кислота = 2:1. Нами досліджено, що диметилацеталь α -етилакролеїну досить легко і кількісно утворюється з α -етилакролеїну в надлишку метанолу у присутності КУ-2, H_2SeO_3 , а далі кількісно перетворюється в метилетакрилат під дією пероксиду водню або надоцтової кислоти в присутності каталізатора H_2SeO_3 , КУ-2, ПФС. Причому метилетакрилат одержується, згідно з механізмами, в основному, з напівацеталю α -етилакролеїну. У зв'язку з цим практично доцільно об'єднати процес одержання диметилацеталю α -етилакролеїну та процес окиснення ацеталю до метилетакрилату і провести його в одному реакторі, сумістивши стадії одержання ацеталю та його окиснення. Запропоновано принципову технологічну схему установки для одностадійного процесу одержання метилетакрилату.