



(51) МПК
C07C 53/19 (2006.01)
C07C 51/215 (2006.01)
C07C 51/225 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013121870/04, 13.05.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 13.05.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 13.05.2013

(45) Опубликовано: 20.08.2014 Бюл. № 23

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2312098 C1, 10.12.2007. Р.А.Галимова и др. "Окисление алканов до синтетических жирных кислот: учебное пособие" Казань, Изд-во Казанского государственного технологического университета, 2007, 140 с., найдено в Интернет http://www.knitu.ru/ft/okislenie_alkanov.pdf. Зотов Ю.Л. и др. "Функционально-групповой состав продуктов окисления промышленных (см. прод.)

Адрес для переписки:

400005, г.Волгоград, пр. Ленина, 28, Отдела интеллектуальной собственности ВолгГТУ

(72) Автор(ы):

Зотов Юрий Львович (RU),
 Красильникова Клавдия Федоровна (RU),
 Попов Юрий Васильевич (RU),
 Бутакова Наталья Александровна (RU),
 Васичкина Екатерина Владимировна (RU),
 Борщёва Виктория Николаевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Волгоградский государственный технический университет" (ВолгГТУ) (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСШИХ ЖИРНЫХ ХЛОРИРОВАННЫХ КИСЛОТ

(57) Реферат:

Изобретение относится к химии производных хлорированных углеводов, а именно к усовершенствованному способу получения высших жирных хлорированных кислот общей формулы $R(CHCl)_nCOOH$, где R - алифатический углеводородный радикал, содержащий 9-22 атомов углерода; $n=1-4$, путем окисления хлорпарафинов в присутствии катализатора, который смешивают с хлорпарафинами в присутствии кислорода воздуха при температуре 120-125°C, а окисление проводят кислородом

воздуха при температуре 105-110°C и атмосферном давлении в течение 30 ч, отличающийся тем, что в качестве катализатора используют каталитическую систему, состоящую из стеарата кобальта и стеарата калия при мольном соотношении 1:0,5÷1. Преимуществами данного способа являются возможность получения высших жирных хлорированных кислот широкого ассортимента, увеличение скорости протекания реакции и уменьшение количества стеарата кобальта, частично замененного на стеарат калия. 1 табл., 5 пр.

(56) (продолжение):

хлорпарафинов воздухом в присутствии стеарата кобальта" Изв. ВолгГТУ, N2, 2010 сс. 150-154. SU 1004346 A1, 15.03.1983. RU 2227795 C1, 27.04.2004



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C07C 53/19 (2006.01)*C07C 51/215* (2006.01)*C07C 51/225* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2013121870/04, 13.05.2013**(24) Effective date for property rights:
13.05.2013

Priority:

(22) Date of filing: **13.05.2013**(45) Date of publication: **20.08.2014** Bull. № 23

Mail address:

**400005, g.Volgograd, pr. Lenina, 28, Otdela
intelektual'noj sobstvennosti VolgGTU**

(72) Inventor(s):

**Zotov Jurij L'vovich (RU),
Krasil'nikova Klavdija Fedorovna (RU),
Popov Jurij Vasil'evich (RU),
Butakova Natal'ja Aleksandrovna (RU),
Vasichkina Ekaterina Vladimirovna (RU),
Borshcheva Viktorija Nikolaevna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego
professional'nogo obrazovanija "Volgogradskij
gosudarstvennyj tekhnicheskij universitet"
(VolgGTU) (RU)****(54) METHOD OF OBTAINING HIGHER FATTY CHLORINATED ACIDS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to an improved method of obtaining higher fatty chlorinated acids of general formula $R(\text{CHCl})_n\text{COOH}$, where R is an aliphatic hydrocarbon radical, which contains 9-22 carbon atoms; $n=1-4$, by oxidation of chloroparaffins in the presence of a catalyst, which is mixed with chloroparaffins in the presence of air oxygen at a temperature of 120-125°C, and oxidation is carried out

by air oxygen at a temperature of 105-110°C and atmospheric pressure for 30 h, characterised by the fact, that as the catalyst applied is a catalytic system, which consists of cobalt stearate and potassium stearate with the molar ratio of 1:0.5÷1.

EFFECT: possibility of obtaining higher fatty chlorinated acids of wide assortment, an increased rate of a reaction course and reduction of cobalt stearate quantity, partially replaced with potassium stearate.

1 tbl, 5 ex

Изобретение относится к химии производных хлорированных углеводородов, а именно к новому способу получения высших жирных хлорированных кислот общей формулы $R(CH_2Cl)_nCOOH$, где R - алифатический углеводородный радикал, $n=1-4$, которые являются важными продуктами химической промышленности.

5 Известен способ получения монохлоруксусной кислоты фотоокислением 1,2-дихлорэтана сенсibiliзирoванным хлором при одновременном пропускании через реакционную массу либо воздуха и хлора в молярных соотношениях, равных 3,3:1, либо кислорода и хлора в молярном соотношении 0,5:1 в присутствии воды.

10 Недостатками данного способа являются возможность получения только монохлоруксусной кислоты, а также применение ртутно-кварцевых ламп для облучения реактора, что значительно усложняет конструкцию и как следствие взрывоопасность используемой смеси кислород : хлор (А.с. №1004346, МКИ С07С 53/16, 51/215, 1983).

15 Известен способ получения высших жирных хлорированных кислот общей формулы $R(CH_2Cl)_nCOOH$, где R - алифатический углеводородный радикал, содержащий 9-22 атомов углерода; $n=1-4$, путем окисления хлорпарафинов в присутствии каталитической системы, содержащей стеариновую, уксусную кислоты и водный раствор щелочной соли металла переменной валентности - соли марганца - в количестве 7-8%, при этом хлорпарафины смешивают в присутствии кислорода воздуха с каталитической системой при температуре 120-125°C, а окисление проводят кислородом воздуха при температуре 20 105-110°C и атмосферном давлении в течение 30-32 ч (патент РФ №2227795, МПК С07С 53/19, 51/215, 51/225, 2004).

Недостатками данного процесса является низкая скорость получения высших жирных хлорированных кислот, низкий выход продуктов окисления и технологические трудности, связанные с приготовлением каталитической системы.

25 Наиболее близким к заявляемому способу является способ получения высших жирных хлорированных кислот общей формулы $R(CH_2Cl)_nCOOH$, где R - алифатический углеводородный радикал, содержащий 9-22 атомов углерода; $n=1-4$, путем окисления хлорпарафинов в присутствии катализатора, при этом хлорпарафины смешивают с катализатором в присутствии кислорода воздуха при температуре 120-125°C; а окисление проводят кислородом воздуха при температуре 105-110°C и атмосферном давлении в течение 30-32 ч, причем в качестве катализатора используют стеарат кобальта в количестве 1,5-1,7 мас.% от реакционной массы (патент РФ №2312098, МПК С07С 53/ 19, 51/215, 51/223, 2007).

35 Преимуществом данного метода является использование в качестве катализатора стеарата кобальта, который существенно увеличивает скорость окисления, по сравнению с предыдущим методом, благодаря более высокому окислительно-восстановительному потенциалу кобальта.

Недостатками данного процесса являются небольшой выход продуктов окисления и низкая скорость окисления.

40 Задачей предлагаемого изобретения является усовершенствование способа получения высших жирных хлорированных кислот с более высоким выходом и повышение скорости проведения процесса.

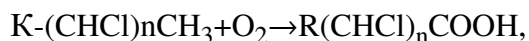
Техническим результатом является увеличение скорости проведения реакции и повышение выхода, получаемых высших жирных хлорированных кислот.

45 Поставленный технический результат достигается в новом способе получения высших жирных хлорированных кислот общей формулы $R(CH_2Cl)_nCOOH$, где R - алифатический углеводородный радикал, содержащий 9-22 атомов углерода; $n=1-4$, путем окисления

хлорпарафинов в присутствии катализатора, который смешивают с хлорпарафинами в присутствии кислорода воздуха при температуре 120-125°C, а окисление проводят кислородом воздуха при температуре 105-110°C и атмосферном давлении в течение 30 ч, причем в качестве катализатора используют каталитическую систему, состоящую

из стеарата кобальта и стеарата калия при мольном соотношении 1:0,5-1. Сущностью метода является реакция получения высших жирных хлорированных кислот окислением:

kat



где R - алифатический углеводородный радикал, n=1-4,

kat - смесь стеарата кобальта и стеарата калия (1:0,5-1).

Преимуществами данного метода являются возможность получения технологичным способом высших жирных хлорированных кислот широкого ассортимента, увеличение скорости протекания реакции, уменьшение количества катализатора стеарата кобальта, частично замененного на стеарат калия.

При осуществлении данного способа образуются высшие жирные хлорированные кислоты того же состава, что и в прототипе.

Оптимальной для реакции является температура 105-110°C. Снижение температуры приводит к значительному увеличению продолжительности процесса окисления, а ее дальнейшее увеличение приводит к изменению цветности, причем повышение температуры не увеличивает содержание продуктов окисления в хлорпарафине и не сокращает время протекания процесса.

Известны смешанные каталитические системы, содержащие ионы K и Mn, успешно применяемые для жидкофазного окисления парафинов [Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М., Химия, 1988].

Поэтому изучили влияние стеарата калия на каталитическое действие стеарата кобальта при окислении хлорированных парафинов. Для подтверждения этого провели серию экспериментов с варьированием мольного соотношения стеарат кобальта : стеарат калия в ряду 1:1,5, 1:1,25, 1:1, 1:0,75 и 1:0,5.

В результате установлено, что наилучшим является мольное соотношение стеарата кобальта и стеарата калия 1:0,5-1 соответственно, а увеличение и уменьшение содержания стеарата калия приводит к уменьшению количества кислот. Кроме того, избыточное содержание стеарата калия оказывает ингибирующее действие, а после 10 ч накопление кислот полностью останавливается.

Количество образующихся высших жирных хлорированных кислот контролировали по кислотному числу. Кислотное число определяли по методике ТУ 38.301-29-57-93.

Уменьшение времени протекания процесса окисления не позволяет достичь требуемого содержания продуктов окисления в хлорпарафине, а его увеличение не дает значительного роста содержания продуктов окисления в хлорпарафине.

Строение полученных соединений подтверждено ИК-спектроскопией. ИК-спектры хлорпарафинов ХП-30 содержат следующие полосы поглощения (см⁻¹): 2920 - валентные колебания С-Н; 1468, 1392 - деформационные колебания С-Н; 896 - деформационные колебания (-CH₂)_n-CH₃; 788, 724, 652, 604 - валентные колебания С-Cl. ИК-спектры продуктов окисления хлорпарафинов ХП-30 содержат следующие полосы поглощения (см⁻¹): 2920 - валентные колебания С-Н; 1460, 1380 - деформационные колебания С-Н; 1776, 1716 - валентные колебания С=О, 732 - маятниковые колебания (-CH₂)_n; 660, 708 - валентные колебания С-Cl.

Способ осуществляется следующим образом: к исходному хлорпарафину ХП-30 добавляют стеарат кобальта и стеарат калия в мольном количестве 1:0,5-1 и в течение 2 часов пропускают кислород воздуха при температуре 120-125°C для образования каталитического комплекса. Затем пропускают кислород воздуха при атмосферном давлении и температуре 105-110°C в течение 30 ч. Полученную смесь высших жирных хлорированных кислот в хлорпарафине ХП-30 после удаления каталитической системы декантацией без разделения можно использовать в химической промышленности. Содержание продуктов окисления в хлорпарафине составляет 12-18 мас.%.
5

Изобретение иллюстрируется следующими примерами.

10 Пример 1.

Окисление образца хлорпарафина ХП-30.

В реактор загружают 60 г хлорпарафина ХП-30, нагревают до температуры 120-125°C. Затем в реактор подают воздух с расходом 6 л воздуха/мин на 1 кг хлорпарафина и приливают 20 г хлорпарафина ХП-30, нагретого до 70°C с растворенными в нем 1,12 г стеарата кобальта, и приливают 20 г хлорпарафина ХП-30, нагретого до 70°C с растворенными в нем 0,58 г стеарата калия, общее количество каталитической системы составляет 1,7 масс.% в расчете на реакциюную массу, т.е. мольное соотношение стеарата кобальта и стеарата калия 1:1. В течение 2 ч пропускают кислород воздуха при температуре 120-125°C при атмосферном давлении для образования каталитической системы, а затем процесс окисления ведут при температуре 105-110°C, при атмосферном давлении и постоянном барботировании кислорода воздуха через реакциюную смесь в течение 30 ч. Кислотное число смеси через 30 ч составляет 36 мг КОН/г, что соответствует 18% оксидата в среде хлорпарафина ХП-30.
15
20

Пример 2.

25 Осуществляется аналогично примеру 1. Отличием является мольное соотношение стеарата кобальта и стеарата калия 1:0,75. Кислотное число через 30 ч составляет 30 мг КОН/г, что соответствует 15% оксидата в среде хлорпарафина ХП-30.

Пример 3.

30 Осуществляется аналогично примеру 1. Отличием является мольное соотношение стеарата кобальта и стеарата калия 1:0,5, т.е. 1,35 г стеарата кобальта и 0,35 г стеарата калия. Кислотное число через 30 ч составляет 24 мг КОН/г, что соответствует 12% оксидата в среде хлорпарафина ХП-30.

Пример 4.

35 Осуществляется аналогично примеру 1. Отличием является мольное соотношение стеарата кобальта и стеарата калия 1:1,25. Каталитический комплекс состоит из 1,03 г стеарата кобальта и 0,67 г стеарата калия. Кислотное число через 30 ч составляет мг КОН/г, что соответствует 10% оксидата в среде хлорпарафина ХП-30.

Пример 5.

40 Осуществляется аналогично примеру 1. Отличием является мольное соотношение стеарата кобальта и стеарата калия 1:1,5, т.е. 0,96 г стеарата кобальта и 0,74 г стеарата калия. Кислотное число через 30 ч составляет 19 мг КОН/г, что соответствует 9,5% оксидата в среде хлорпарафина ХП-30.

Полученные результаты представлены в таблице.

45

Таблица						
Сравнительные характеристики заявляемого способа и способа-прототипа						
Наименование	Прототип	Примеры				
		1	2	3	4	5
Молярное соотношение стеарат кобальта: стеарат калия в катали-	-	1:1	1:0,75	1:0,5	1:1,25	1:1,5

тической системе						
Содержание каталитической системы в реакционной массе, масс.%	-	1,7				
Изменение кислотного числа, мг КОН/г в-ва	24	36	30	24	20	19
Выход высших жирных хлорированных кислот, %	12	18	15	12	10	9,5
Средняя скорость окисления, мг КОН/г в-ва·ч	0,75	1,13	0,94	0,75	0,63	0,59
Температура образования каталитической системы, °С	120-125					
Температура окисления, °С	105-110					
Время окисления, ч	30					

В качестве катализатора в прототипе используют стеарат кобальта в количестве 1,7% масс.

Таким образом, средняя скорость окисления в заявляемом способе в 1,3 раза больше по сравнению с прототипом. Содержание высших жирных хлорированных кислот в способе-прототипе составляет до 12%, в то время как в заявляемом способе - до 18%. Причем применение стеарата калия позволяет в 1,5 раза понизить содержание стеарата кобальта.

Вследствие того, что калий по стоимости дешевле кобальта, преимуществом данного изобретения является экономичность использования кобальта и, следовательно, экономичность всего процесса по сравнению с прототипом. Известно также, что кобальт относится к тяжелым металлам, поэтому уменьшение количества применяемого стеарата кобальта (от 0,3% до 0,2%) и введение нетоксичного стеарата калия в реакционную массу позволяет улучшить экологические показатели.

Формула изобретения

Способ получения высших жирных хлорированных кислот общей формулы R (CHCl)_nCOOH, где R - алифатический углеводородный радикал, содержащий 9-22 атомов углерода; n=1-4, путем окисления хлорпарафинов в присутствии катализатора, который смешивают с хлорпарафинами в присутствии кислорода воздуха при температуре 120-125°C, а окисление проводят кислородом воздуха при температуре 105-110°C и атмосферном давлении в течение 30 ч, отличающийся тем, что в качестве катализатора используют каталитическую систему, состоящую из стеарата кобальта и стеарата калия при мольном соотношении 1:0,5÷1.