**Долошицька Галина Павлівна. Окиснення та окиснювальне алкоксилювання ненасичених альдегідів: дисертація канд. техн. наук: 05.17.04 / Національний ун-т "Львівська політехніка". - Л., 2003**

|  |  |
| --- | --- |
| |  | | --- | | Долошицька Г.П. Окиснення і окиснювальне алкоксилювання ненасичених альдегідів смол. – Рукопис.  *Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу. – Національний університет „Львівська політехніка”, Львів, 2003.*  *Дисертація присвячена розробці технології одержання ненасичених кислот та їх естерів. Досліджено реакцію окиснення a-етилакролеїну перкислотами, які утворюються „in situ” в результаті взаємодії карбонової кислоти з пероксидом водню в присутності іонообмінної смоли КУ-2-8. Встановлено основні закономірності реакції окиснювального алкоксилювання ненасичених альдегідів у спиртах в присутності селенвмісного каталізатора – селен (IV) оксиду. Запропоновано кінетичну модель реакції окиснення ненасичених альдегідів у спиртах та обчислені її параметри. Визначено оптимальні умови (концентрацію каталізатора, температуру, співвідношення спирт / ненасичений альдегід), за яких можна досягнути максимального співвідношення естер / кислота.*  *Запропоновано принципові технологічні схеми процесу одержання ненасичених кислот та їх естерів окисненням ненасичених альдегідів пероксидом водню.* | |
| |  | | --- | | 1. Одержані наукові та експериментальні результати дозволили розв’язати конкретну народногосподарську задачу – теоретично обґрунтувати та створити основи технології одностадійного сумісного одержання цінних мономерів – ненасичених кислот та їх естерів шляхом каталітичного алкоксилювання ненасичених альдегідів пероксидом водню. 2. Досліджено закономірності реакції окиснення ненасиченого альдегіду (на прикладі a-етилакролеїну) пероксидом водню в присутності гетерогенного каталізатора (іонообмінної смоли КУ-2-8). Встановлено, що перенос активного кисню від пероксиду водню до альдегіду відбувається за участю перкислоти, яка утворюється при взаємодії пероксиду водню з карбоновою кислотою. Реакція відбувається з утворенням побічних продуктів і за умов (Т = 293 К, СКУ-2-8 = 0.315 г-екв.Н+/л в присутності оцтової кислоти) селективність утворення ненасиченої кислоти складає 48.6 %. 3. Встановлено, що в реакції окиснювального алкоксилювання ненасичених альдегідів пероксидом водню в присутності селен (IV) оксиду в аліловому спирті одночасно утворюється ненасичена кислота і мономер з двома подвійними зв’язками (аліловий естер ненасиченої кислоти). Вивчено вплив концентрації каталізатора, температури, співвідношення реагентів на селективність утворення ненасиченої кислоти та її алілового естеру. За умов (Т = 303 К, Скат = 0.10 моль/л, аліловий спирт / ненасичений альдегід = 2 / 1(мол.)) співвідношення естер / кислота складає 0.671 (мол.) при окисненні кротонового альдегіду і 0.406 (мол.) при окисненні a-етилакролеїну. Сумарна селективність утворення ненасиченої кислоти та її естеру становить » 90 % за пероксидом водню. 4. Встановлено, що в реакції окиснювального алкоксилювання ненасичених альдегідів пероксидом водню в присутності селен (IV) оксиду в гліцидолі одночасно утворюється ненасичена кислота і мономер з двома реакційними центрами (гліцидиловий естер ненасиченої кислоти). Встановлено, що бажане співвідношення продуктів реакції можна досягти, змінюючи концентрацію каталізатора, температуру, співвідношення реагентів. За умов (Т = 303 К, Скат = 0.10 моль/л, гліцидол / ненасичений альдегід = 1 / 1(мол.)) співвідношення естер / кислота складає 0.286 (мол.) при окисненні кротонового альдегіду та 0.188 (мол.) при окисненні a-етилакролеїну. Сумарна селективність утворення ненасиченої кислоти та її естеру становить » 90 % за пероксидом водню. 5. Вивчено механізм реакції окиснювального алкоксилювання ненасичених альдегідів пероксидом водню і встановлено, що продукти реакції утворюються паралельно і кінетика реакції описується законами паралельних реакцій другого порядку. Одержано кінетичну модель реакції, що адекватно описує перебіг реакції. Обчислені кінетичні параметри реакції (константи швидкості витрати пероксиду водню та нагромадження продуктів реакції) і показана їх узгодженість з даними про селективність утворення продуктів реакції. 6. Встановлено взаємозв’язок між будовою ненасиченого альдегіду і алкоксилюючого агенту та швидкістю і селективністю утворення продуктів. 7. Опрацьовано основні стадії процесу окиснювального алкоксилювання ненасичених альдегідів пероксидом водню і запропоновано технологічну схему процесу сумісного одержання ненасиченої кислоти та її естеру. | |