**Маршалок Галина Олексіївна. Теоретичні основи процесів одержання алкілакрилових мономерів : Дис... д-ра наук: 05.17.04 - 2008.**

|  |  |
| --- | --- |
| |  | | --- | | **Маршалок Г.О. Теоретичні основи процесів одержання алкілакрилових мономерів**. – Рукопис.  Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу. – Національний університет „Львівська політехніка”. – Львів, 2008.  Дисертація присвячена розробці теоретичних основ селективних процесів одержання алкілакрилових мономерів, а саме: -алкілакролеїнів та їх димерів, ацеталів -алкілакролеїнів, ,-диметилакрилової кислоти та її хлор-ангідриду, естерів алкілакрилових кислот.  Представлено результати вивчення кінетичних закономірностей і механізмів реакцій ацеталізації -етилакролеїну метанолом; рідиннофазного каталітичного окиснення -етилакролеїну та його ацеталю молекулярним киснем, надоцтовою кислотою чи пероксидом водню; алкоголізу ,-диметил-акрилоїлхлориду; естерифікації гліколів ,-диметилакриловою кислотою. На основі одержаних результатів встановлено оптимальні умови процесів одержання алкілакрилових мономерів. Для більшості мономерів запропоно- вано технологічні схеми процесів їх одержання та здійснено випуск дослідних партій згідно з розробленими технічними умовами.  Показано можливість практичного використання алкілакрилових моно-мерів як перспективних комономерів для одержання клеїв, удароміцних полімерних композиційних матеріалів, полімерних мембран з високою стійкістю до органічних розчинників, ефективних антисептичних засобів.  Результати роботи можуть бути використані науково-дослідними, проектними та виробничими організаціями, які займаються проблемою створення промислових технологій процесів одержання акрилових мономерів. | |
| |  | | --- | | 1. Вирішено науково-технічну проблему, яка має важливе практичне значення, а саме розроблено теоретичні основи малотонажних селективних технологічно прийнятних процесів одержання алкілакрилових мономерів: -алкілакролеїнів та їх димерів, ацеталів -алкілакролеїнів, ,-диметилакри-лової кислоти та її хлорангідриду, естерів алкілакрилових кислот. Здійснено практичну реалізацію цих процесів шляхом випуску дослідних партій моно-мерів у промислових умовах згідно з розробленими технічними умовами.  2. Вперше показано, що основними факторами, які визначають актив-ність амінного каталізатора в реакції Манніха, є його основність, електро-фільність і стеричні перешкоди з боку замісників біля атома азоту аміну. В результаті вибору оптимальних умов процесу одержання -алкілакролеїнів в присутності оксалату діетаноламіну вихід продуктів збільшився з 85–86 % до 95–97 % при практично повній конверсії вихідних речовин і продуктивності 260–270 г/(лгод).  3. Встановлено, що природа каталізатора, температура і молярне спів-відношення реаґентів в процесі ацеталізації -етилакролеїну метанолом в присутності каталізаторів КУ-2 і селенистої кислоти суттєво впливають на швидкість і селективність утворення диметилацеталю -етилакролеїну. Вперше представлено кінетичну модель, згідно з якою дана реакція протікає за бімолекулярним механізмом з лімітуючою стадією переносу протону. В результаті визначення оптимальних умов процесу конверсія альдегіду зросла з 50 % до 70 %, а селективність з 89 % до 98 % при продуктивності 125 г/(лгод).  4. Вдосконалено процеси одержання -метил--бутиролактону, виходячи з промислово доступної сировини ацетону, та ,-диметилакрилової кислоти з -метил--бутиролактону, в результаті чого підвищено вихід лактону з 75 % до 92 %, а кислоти з 72 % до 94 %.  5. Вдосконалено процеси одержання ,-диметилакрилоїлхлориду, в результаті чого підвищено вихід цільового продукту з 65 % до 97 % при одержанні його з ,-диметилакрилової кислоти та з 61 % до 92 % при одержанні з -метил--бутиролактону.  6. Вперше вивчено процеси рідиннофазного окиснення диметилацеталю -етилакролеїну молекулярним киснем, надоцтовою кислотою і пероксидом водню. Встановлено, що, як в присутності ацетатів металів змінної валент-ності, так і без них, ацеталь молекулярним киснем практично не окиснюється. Показано, що каталітичне окиснення диметилацеталю -етилакролеїну перок-сидом водню і надоцтовою кислотою приводить до переважного нагрома-дження метилового естеру -етилакрилової кислоти.  7. Показано, що збільшення температури і молярного надлишку метанолу в процесі рідиннофазного окиснення -етилакролеїну пероксидом водню в присутності селенистої кислоти сприяє зростанню виходу метилового естеру -етилакрилової кислоти. Встановлено оптимальні умови одностадійного процесу одержання метилетакрилату, які забезпечують 94 %-ну селективність його утворення при практично повній конверсії альдегіду та продуктивності 120 г/(лгод).  8. Вперше зроблено важливий теоретичний висновок про принциповий взаємозв’язок механізмів процесів рідиннофазного окиснення -алкіл-акролеїнів та їх ацеталів різними окисниками і показано, що спільність механізмів окиснення диметилацеталю -етилакролеїну та -етилакролеїну в метанолі як надкислотою, так і пероксидом водню полягає в тому, що метиловий естер -етилакрилової кислоти в обох випадках одержується в основному за реакцією окиснення напівацеталю -етилакролеїну. Цей факт надає перевагу практичному використанню -етилакролеїну, а не його ацеталю для одностадійного процесу одержання метилового естеру -етил-акрилової кислоти.  9. Вперше встановлено, що основними факторами, які визначають швидкість процесу алкоголізу ,-диметилакрилоїлхлориду, є здатність спирту до неспецифічної та специфічної електрофільної сольватації, а також індукційний ефект замісника у молекулі спирту. Визначальний сповільнюючий вплив на швидкість алкоголізу має також основність розчинника внаслідок конкуруючої взаємодії молекул розчинника та спирту з молекулою хлор-ангідриду при утворенні проміжного донорно-акцепторного комплексу.  10. Вперше показано, що кінетика процесу алкоголізу алкілакрилоїл-хлоридів задовільно описується рівнянням Міхаеліса-Ментен, що підтверджує запропонований механізм протікання реакції через рівноважну стадію утво-рення донорно-акцепторного комплексу з переносом заряду, який повільно розпадається на продукти реакції. Проведені дослідження дозволили визна-чити оптимальні умови процесу одержання естерів ,-диметилакрилової кислоти, які забезпечують 90–95 %-ний вихід цільових продуктів і продук- тивність 180–200 г/(лгод).  11. Встановлено, що естерифікація гліколів ,-диметилакриловою кислотою в присутності кислотних каталізаторів з азеотропною відгонкою води протікає за мономолекулярним механізмом, і запропоновано кінетичну модель реакції. Визначено оптимальні умови процесу та одержано моно- і діестери гліколів та ,-диметилакрилової кислоти з виходами 88–94 % і продуктивністю 120–125 г/(лгод).  12. Показано можливість практичного використання отриманих алкіл-акрилових мономерів як перспективних комономерів для одержання клеїв з високою адгезією до металічних поверхонь; удароміцних і хімічно стійких полімерних композиційних матеріалів; полімерних мембран з високою стійкістю до бактерій та органічних розчинників; ефективних антисептичних засобів, що підтверджено відповідними актами впровадження. | |