

ІІ. НАФТОХІМІЯ (PETROCHEMISTRY)

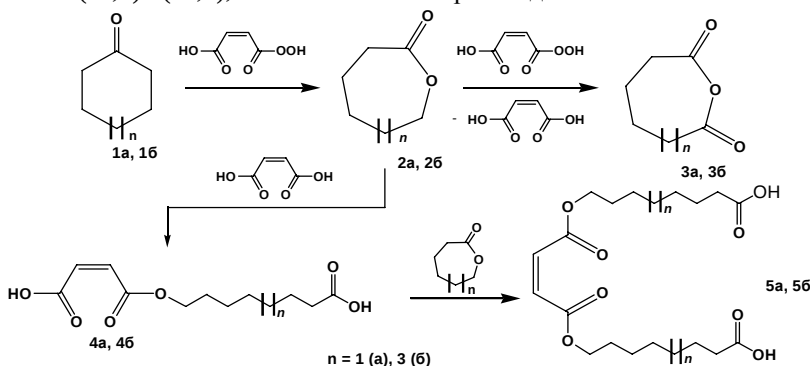
ОСОБЛИВОСТІ ОКИСНЕННЯ ЦИКЛІЧНИХ КЕТОНІВ МОНОПЕРОКСИМАЛЕЇНОВОЮ КИСЛОТОЮ

Гевусь О.І., Флейчук Р.І., Борзенков М.М.

Національний університет "Львівська політехніка"

Реакція Байера-Віллігера становить значний прикладний інтерес як зручний спосіб окиснення кетонів до естерів. В останні роки для проведення цієї реакції як окисник широко використовують монопероксималеїнову кислоту (МПК), але одержані результати мають неоднозначний характер.

Метою роботи було дослідження взаємодії циклічних кетонів з МПК. Встановлено, що при окисненні циклічних кетонів МПК протікають чотири основні реакції: окиснення до відповідного лактону (2а,б) (цільова реакція), подальше окиснення одержаного лактону до циклічного ангідриду (3а,б), розмикання цільового лактону малеїновою кислотою з утворенням моно- і дималеїнатів ω-гідроксикарбонових кислот (4а,б) і (5а,б), а також частковий розклад окисника:



Так, при взаємодії циклогексанону з МПК (мольне співвідношення кетон : пероксикислота як 2 : 1) при 30...40°C після 15 хв взаємодії як основний продукт утворюється ϵ -капролактон (2а). Також виявлено мономалеїнат (4а), незначну кількість дієстеру (5а) та продуктів полімеризації лактону. Підвищення температури проведення процесу супроводжується збільшенням вкладу побічних реакцій з розмиканням лактонного циклу і розкладу пероксикислоти. Для компенсації останнього необхідно використовувати великий надлишок пероксикислоти, що теж веде до збільшення вмісту у продуктах реакції ангідриду 3а та мономалеїнату 4а. Оптимальні результати були одержані при проведенні окиснення у буферному розчині (динатрійгідрофосфаті), співвідношенні циклогексанону та МПК як 2 : 1 та температурі 30...40°C. Вихід цільового лактону 50...75%.

Будову отриманих сполук підтверджено даними ІЧ та ПМР спектрів, елементним та функціональним аналізом.

ГЛІЦЕРИН ЯК АЛЬТЕРНАТИВА НАФТОВІЙ СИРОВИНІ

Скачко В.П., Левуш С.С., Кім Ю.В.

Національний університет "Львівська політехніка"

За останнє десятиліття внаслідок швидкого розвитку технологій відтворюваного палива відбулися важливі зміни в структурі методів виробництва гліцерину: якщо ще в 1992-1998 р виробництво синтетичного гліцерину на основі нафтової сировини складало до 12 % від загальносвітових обсягів, то в 2009 р для отримання гліцерину використовувались виключно методи, що базуються на відновлюваній сировині рослинного походження, а загальний його випуск досяг 1,8-1,9 млн тон. Ціна гліцерину як основного побічного продукту виробництва біодизелю, а також жирних спиртів, жирних кислот і етаноламідів ВЖК настільки знизилась (від 1800-1900 US\$/тн до 450-