

13. Дьячков М.И. Обезвоживание каменноугольной смолы с помощью ультразвука / М.И. Дьячков // Кокс и химия. 1972. – №8. – С. 47-49.
14. Мишин И.Ф. Очистка смолы одноступенчатой промывкой различными технологическими водами / И.Ф. Мишин // Кокс и химия. 1974. – № 2. – С. 27-30.
15. Коробчанский В.И. Подготовка каменноугольной смолы для переработки / В.И. Коробчанский и др. // Кокс и химия. 1990. – № 10. – С.27-31.
16. Сабирова Т.М. Установка подготовки смолы к переработке / Т.М. Сабирова и др. // РЖХим. 1995. – 23П79П.
17. Петюлин И.Н. Межмолекулярное взаимодействие в системе «каменноугольная смола-вода» / И.Н. Петюлин и др. // РЖХим. 1990. – 5П43.
18. Труды ВУХИН. Свердловск. 1965. – Вып.3. – С. 278.
19. Патент 3147205 США, МКИ кл. 208-45, 1964.
20. Лазорин С.Н. Каменноугольная смола. Получение и переработка / С.Н. Лазорин, Е.А. Скрипник // М.: Металлургия. 1985. – 118 с.
21. Чистяков А.Н. Химия и технология переработки каменноугольных смол / А.Н. Чистяков // Челябинск: Металлургиздат. 1990. – 160 с.
22. Брон Я.А. Переработка каменноугольной смолы / Я.А. Брон // М.: Металлургия.1963. – 271 с.
23. Эльберт Э.И. Переработка каменноугольной смолы и её фракций / Э.И. Эльберт,И.А. Ощепков //М.: Черметинформация. 1969. – Серия 10. – Информация 2. – 12 с.
24. Литвиненко М.С. Химические продукты коксования для производства полимерных материалов / М.С. Литвиненко, Н.М. Носалевич // Харьков: Издат.-во почерной и цветной металлургии. 1962. – 430 с.

Авторы статьи:

Ощепков
Иван Аввакумович
– канд. техн. наук, доцент каф. технологии основного органического синтеза, научный руководитель научно-исследовательской лаб. охраны окружающей среды
Тел. 3842-58-10-55

Ченченко
Инна Михайловна
студентка гр. ХО – 041
Тел. 3842-58-10-55

УДК 661.183.123.3

В. А. Журавлев

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВВЕДЕНИЯ В СТИРОЛДИВИНИЛБЕНЗОЛЬНУЮ МАТРИЦУ ХЛОРМЕТИЛЬНОЙ ГРУППЫ

Процесс введения хлорметильной группы в полимерную матрицу сополимера стирола и дивинилбензола является первой стадией при синтезе анионитов типа четвертичных аммониевых осно-

ваний. К таким продуктам относится в частности производимый в нашей стране под маркой АВ-17 высокоосновный анионит. Под различными фирменными названиями аниониты этого класса вы-

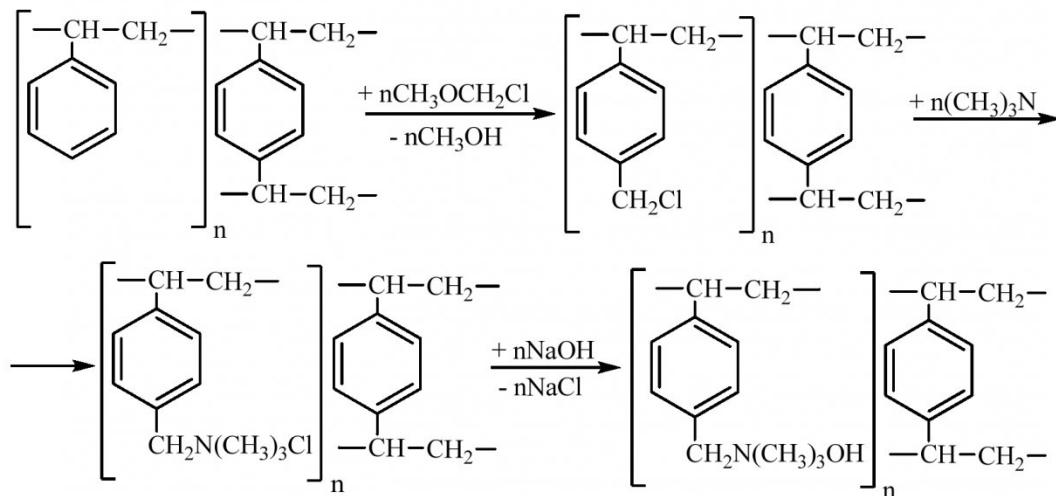


Рис. 1

пускаются во многих развитых странах мира. В целом процесс получения анионита состоит из стадий хлорметилирования, аминирования и гидролиза и выражается реакцией (рис.1).

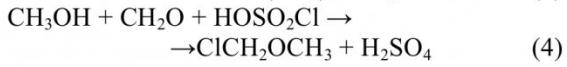
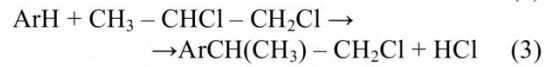
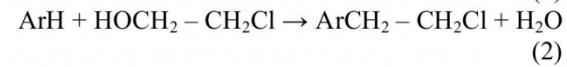
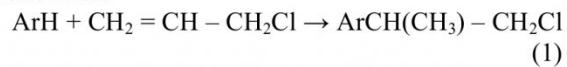
Наиболее ответственной и проблемной стадией синтеза анионитов на стиролдивинилбензольной основе является первая, заключающаяся во введении в полимерную матрицу функциональной хлорметильной группы. Традиционные методы получения указанных анионитов основываются на использовании в качестве хлорметилирующего агентаmonoхлордиметилового эфира (МХДМЭ). Это соединение относится к классу галоидэфиров, имеет формулу $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$, характеризуется высокими токсическими и канцерогенными свойствами. В промышленных масштабах МХДМЭ не производится, его производство, как правило, является «спутником» производства анионитов.

С учетом сказанного представляет большой научный и практический интерес замена МХДМЭ другими реагентами, характеризующимися достаточно высокими реакционными свойствами, доступностью и относительно невысокой токсичностью.

Процесс хлорметилирования по своей сути аналогичен реакциям алкилирования. В литературе процессы алкилирования ароматических соединений освещаются достаточно широко [1 – 3]. Особенностями, рассматриваемого процесса является то, что, во-первых, сополимер стирола и дивинилбензола является твердым гранулированным неплавким и нерастворимым продуктом. Процесс, таким образом, должен протекать в гетерогенных условиях, когда его в значительной мере лимитирует диффузия, чему была посвящена наша работа [4]. Это вызывает необходимость обязательного предварительного набухания гранул сopolимера в каком-либо растворителе для обеспечения проницаемости алкилирующего агента вглубь гранул и интенсивного перемешивания взаимодействующих компонентов. И, во-вторых, алкильная группа, вводимая в ароматическое ядро, должна содержать подвижный атом хлора.

Последнее обстоятельство предопределяет ис-

пользование в качестве алкилирующих агентов непредельных хлорсодержащих соединений (хлористого аллила), хлоргидринов, например, этиленхлоргидрина, дихлорпроизводных парафинов реакции (1 – 3). Представляет интерес использование для хлоралкилирования смеси, состоящей из метанола, формальдегида и хлорсульфоновой кислоты. В последнем случае алкилирование идет фактически monoхлордиметиловым эфиром, образующимся непосредственно в реакционной массе при взаимодействии указанных реагентов (4, 5). Достоинствами такого способа введения хлорметильной группы является, во-первых, то, что отпадает необходимость в создании особо вредного производства monoхлордиметилового эфира, во-вторых, сводит к минимуму вероятность контакта работающих на производстве анионита с этим продуктом, в-третьих, в процессе используются вещества, выпускающиеся в крупных промышленных масштабах, в-четвертых, остается возможность использования хлоралкилирующего реагента, обладающего высокой реакционной способностью.



Выбор катализатора определяется видом алкилирующего агента. Так, при использовании спиртов и олефинов наиболее целесообразно применять протонные кислоты, например серную или фосфорную. В этих случаях следует исключить применение апротонных кислот, чтобы предотвратить направление, при котором алкилирование идет за счет атома хлора. В то же время, алкилирование дихлорпарафинами катализируется исключительно апротонными кислотами (хлористым цинком, четыреххлористым титаном и другими хлоридами металлов). Из дихлорпарафинов пред-

Условия проведения процессов алкилирования и результаты определения содержания хлора

Алкилирующий агент	Катализатор	Температура процесса, °C	Содержание хлора, %
Аллилхлорид	H_3PO_4	90	9,8
	H_2SO_4	90	8,2
	HCl (водн.)	90	4,4
1,2-дихлорпропан	AlCl_3 (безвод.)	90	13,6
	SnCl_4	90	12,8
	TiCl_4	90	17,3
Этиленхлоргидрин	H_3PO_4	90	11,3
	H_2SO_4	90	13,8
	HCl (водн.)	90	6,2
Смесь метанола, формальдегида и хлорсульфоновой кислоты	ZnCl_2	50	17,2
	TiCl_4	50	18,1
	SnCl_4	50	14,6

почтение следует отдавать соединениям с хлором, находящимся у вторичного углеродного атома, характеризующегося более высокой подвижностью. Температуру процесса поддерживали в диапазоне, принятом для реакций алкилирования, и в зависимости от температуры кипения алкилирующего агента; количество катализатора изменяли в широком диапазоне по отношению к количеству сополимера. В предлагаемой работе использовали приведенные выше реакции.

Критерием полноты превращения при проведении указанных реакций служило содержание хлора в хлоралкилируемом продукте. Согласно расчетам теоретически в стиролдивинилбензольной матрице после введения хлорметильной группы может содержаться максимально около 22 % хлора.

Экспериментальные и производственные данные убедительно показывают, что реально содержание хлора колеблется в диапазоне 16 – 18 %. Это дает возможность получать анионит, отвечающий требованиям ТУ по обменной емкости как в статических (СОЕ), так и в динамических (ДОЕ) условиях.

Содержание хлора в образцах определяли по известной методике путем сжигания навески продукта в среде кислорода в присутствии дистиллированной воды с последующим титрованием едким натром образующегося хлористого водорода. Расчет содержания хлора вели по формуле

$$\% \text{ Cl} = \frac{V \cdot K \cdot 0,00355 \cdot 100}{g},$$

где V – объем 0,1 М раствора NaOH, пошедшего на титрование, мл; К – поправочный коэффициент раствора NaOH; 0,00355 – количество граммов хлора, соответствующее точно 0,1М раствору NaOH; g – навеска алкилированного сополимера.

Выборочные данные по синтезированным в работе образцам приведены в таблице. Анализ результатов показывает, что использование в качестве алкилирующих агентов аллилхлорида и этиленхлоргидрина не дало желаемых результатов. Даже лучшие из образцов не соответствуют требуемому содержанию хлора. В сущности возможности этих реагентов на данном этапе исследования исчерпаны, если к тому же учесть, что здесь приведен только ряд лучших результатов.

По иному можно оценить результаты двух других, приведенных в работе вариантов алкилирования. В обоих случаях показано, что применение в качестве катализатора четыреххлористого титана дает лучшие результаты и приводит к получению продукта, полностью соответствующего требованиям ТУ по содержанию хлора. Характерно, что в этих опытах используются вещества, производимые в отрасли органического синтеза в промышленных масштабах. Более того, один из продуктов (1,2-дихлорпропан) является побочным в производстве пропиленгликоля и его утилизация представляет несомненный интерес.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Липович, В. Г., Полубенцева, М. Ф.//Алкилирование ароматических углеводородов. – М.: Химия, 1985. – 271 с.
2. Тимофеев В. С, Серафимов Л. А.// Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 2003. – 536 с.
3. Дональд Л. Бардик, Уильям Л. Лейфлер // Нефтехимия. – М.: ЗАО «Олимп-Бизнес», 2007. – 481 с.
4. Журавлев В. А., Ушаков Г. В. Исследование кинетики набухания сополимера стирола стирола и дивинилбензола в органических растворителях// Вестн. Кузбасского гос. тех. унив., № 2, 2006. – С. 59 – 62.

Автор статьи:

Журавлев

Владимир Александрович
– канд. техн. наук, доц. каф.
технологии основного органическо-
го синтеза КузГТУ
Тел. 3842-58-10-55

УДК 661.725.823

А.В. Кужель, В.В. Ванин

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВА ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЯ

Пропиленгликоль (ПГ) может быть получен множеством методов: гидролизом дибром- или дихлорпропана в присутствии окиси свинца; из пропилена через пропиленгликольacetат; окислением пропилена кислородом воздуха в инертном растворителе, например в бензоле, в присутствии

ацатата марганца и др. [1-3].

Наибольшее практическое значение имеет получения ПГ гидратацией окиси пропилена (ОП) в присутствии различных катализаторов.

Состав продуктов гидратации ОП определяется соотношением воды и окиси пропилена в реак-