

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 пропиленгликольацетат; 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-

ционной смеси, типом и концентрацией катализатора. Для получения максимального выхода ПГ гидратацию проводят в нейтральной или кислой среде при достаточно большом соотношении воды к окиси пропилена. Гидратация ОП в присутствии щелочей приводит к уменьшению выхода ПГ и увеличению выхода полипропиленгликолей [4].

Гидратация ОП в присутствии солей слабых кислот и сильных оснований, например карбонатов и бикарбонатов щелочных металлов, позволяет получать высокий выход ПГ при сравнительно малом соотношении между водой и ОП в исходной смеси. Так, при концентрации бикарбоната натрия 0,25 моль/л и ОП 3,1 моль/л (мольное отношение воды к окиси пропилена равно 14 : 1) выход пропиленгликоля составляет 91 %.

В качестве катализатора применяют также сернистый газ. При его концентрации в воде 0,1 %, мольном отношении воды и окиси пропилена, равном 12 : 1, выход продуктов составляет 91 % [4].

С 1967 г. на ООО ПО «Химпром» введено в эксплуатацию производство пропиленгликоля путем гидратации окиси пропилена в присутствии катализатора – едкого натра. Процесс проводят при температуре 170-200°C и давлении 1,0-1,5 МПа полунепрерывном способом.

Объемное соотношение воды и окиси пропилена (ОП) в смеси, поступающей на гидратацию, составляет примерно 4:1. При этих условиях получается водный раствор гликолей с массовой долей ПГ до 20 %, дипропиленгликоля до 2 %, трипропиленгликоля до 1 %.

В условиях экономического кризиса и ухудшающейся экологической обстановки актуальным для завода стал вопрос уменьшения расхода сырья и энергоресурсов. В лабораторных и промышленных условиях проведены работы по оптимизации производства ПГ, увеличению его выхода и отработке параметров технологического режима стадии синтеза: температуры, соотношения воды и ОП, содержания ОП в рабочей смеси для непрерывного процесса. На лабораторной колонне определяли температуры кипения водных растворов гликолей при разном давлении, подбирали режи-

мы работы колонн для стадии ректификации.

Проанализировав полученные данные, пришли к выводу, что для увеличения выхода ПГ и уменьшения расхода ОП целесообразным будет переход на некаталитический метод получения ПГ по непрерывной схеме.

Технологическая схема производства ПГ состоит из 2 стадий: синтеза и ректификации.

Для приготовления рабочей смеси преимущественно используется дистиллят ректификационной колонны со стадии обезвоживания реакционной смеси. Образующаяся в реакторе смесь поступает на ректификацию, где ее обезвоживают, выделяют промежуточную фракцию и товарный ПГ.

Обезвоживание проводят в ректификационной колонне насадочного типа до содержания воды в кубе колонны 10-20 %. Дистиллят колонны смешивается со свежей водой и поступает на стадию приготовления рабочей смеси.

Обезвоженный раствор поступает на стадию выделения промежуточной фракции в тарельчатую ректификационную колонну работающую под вакуумом, где происходит отгон воды до 0,3%. Дистиллят колонны содержащей ПГ в количестве от 30 до 50% возвращают на стадию обезвоживания реакционной смеси. Выделение товарного ПГ происходит в тарельчатой ректификационной колонне работающей под вакуумом.

Впервые в 2008 г. на ООО ПО «Химпром» освоено производство ПГ по непрерывной схеме. Процесс проводят при температуре 180-200°C и давлении 1,0-1,5 МПа. Объемное соотношение воды и ОП в смеси поступающей на гидратацию составляет примерно 3,6:1. Содержание ОП в рабочей смеси составляет 18-22 %. При этих условиях получается водный раствор гликолей с массовой долей ПГ до 23 %, дипропиленгликоля до 3 %, трипропиленгликоля до 0,3 %.

С переходом на непрерывную схему производства ПГ некаталитическим методом получения удалось добиться увеличения выхода ПГ на 9,2 % (мощность производства увеличилась в 1,5 раза) по сравнению с полунепрерывным способом и сокращения расхода сырья на 9 %. Выход полипропиленгликолей сократился на 23 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ferrero M. P., Flamme L. R., Fourez A.M., Ind. chim. Belg., 1954, v. 9, № 2, p. 113-119.
2. Maget H. I. R., J. Polymer Sci., part A, 1964, v. 2, № 3, p. 1281-1290.
3. Пат. США 2255411 (1941).
4. Дымент О.Н., Казанский К.С., Мирошников А.М. Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена. –М.: Химия, 1976. 373 с.

□ Авторы статьи

Кужель

Анна Владимировна
- старший химик Центральной лаборатории объединения ООО ПО
«Химпром»
Тел. (3842) 57-19-11

Ванин

Виктор Владиславович
-канд. техн. наук, начальник Центральной лаборатории объединения ООО ПО
«Химпром».
Тел. (3842) 57-19-11