

РУСАК ВЯЧЕСЛАВ ВЛАДИМИРОВИЧ

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА
ПРАКТИЧЕСКИ ВАЖНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ
ДИОКСИДА УГЛЕРОДА И АЦЕТИЛЕНА**

Специальности: 02.00.13 - «Нефтхимия»
02.00.15 - «Катализ»

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук



Москва -2005

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Использование диоксида углерода (CO_2) и ацетилена (C_2H_2) в процессах получения полимеров и соединений для тонкого органического синтеза является весьма перспективным направлением современной химии и технологии. Эти газы производятся в большом количестве в ряде промышленных процессов. Так, CO_2 выделяют из дымовых газов, образующихся при сжигании топлив или при обжиге известняка. Ацетилен получают из метана (CH_4) и природного газа в процессах термоокислительного и термического пиролиза, а также электрокрекинга. Другие непредельные углеводороды, в частности, пропилен в промышленности получают пиролизом прямогонного бензина, пропана или в результате каталитического крекинга газойля.

В результате окисления непредельных углеводородов образуются окиси олефинов - сырьё для получения полимеров. К таким полимерам можно отнести и полиалкиленкарбонаты – сополимеры окисей олефинов и CO_2 , способные сгорать без зольного остатка до CO_2 и воды. При пиролизе из них с количественным выходом образуются циклические алкиленкарбонаты – перспективные реагенты для органического синтеза и растворители.

Полиалкиленкарбонаты, в частности полипропиленкарбонат (ППК), получаемый на основе пропиленоксида (ПО) и CO_2 , способны расщепляться под действием энзимов, грибов и микроорганизмов, что важно с экологической точки зрения. Перспективность использования ППК определяется низкой температурой термического разложения, хорошими механическими свойствами, безопасными продуктами горения. ППК является легко перерабатываемым пластичным материалом, хорошо совместимыми с другими полимерами. По пленкообразующим свойствам и газопроницаемости по отношению к кислороду ППК не уступает широко используемым в качестве упаковочных материалов «Сарану» и «Эвалу»- сополимерам на основе винил- и винилиденхлорида. Однако до настоящего времени не разработана технология производства ППК.

Научные руководители:

доктор химических наук,
зав. лабораторией
Сахаров Алексей Михайлович

доктор химических наук,
ведущий научный сотрудник
Зарецкий Михаил Ильич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,
профессор
Кондратьев Лев Тимофеевич

доктор химических наук,
профессор
Голубева Ирина Александровна

Ведущее предприятие:

Институт нефтехимического
синтеза им. А.В.Топчиева, РАН

Защита состоится «31» сентября 2005г. в 15 часов ауд. 541 на заседании диссертационного совета Д 212.200.04 при Российском государственном университете нефти и газа имени И.М.Губкина по адресу: Москва, В-296 ГСП-1, 119991, Ленинский проспект, 65.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Российского государственного университета нефти и газа имени И.М.Губкина.

Автореферат разослан «18» апреля 2005г.

Ученый секретарь
Диссертационного Совета, д.т.н., проф.



Сафисева Р.З.

На базе ацетилена в промышленности освоены процессы винилирования различных соединений и этилирования кетонов. В первом случае практический интерес представляют гомополимеры на основе индивидуальных изомеров некоторых мономеров, полученных путем винилирования, в частности 3(5)-метилпиразола. Синтезы жирорастворимых витаминов А, Е, К₁ и душистых веществ на основе реакции этилирования являются многостадийным процессом. Проблема выделения и очистки, полученных в этом процессе соединений изопреноидной структуры часто связана с использованием селективных методов разделения и требует специальных технологических приемов.

В связи с вышеизложенным научно-исследовательская работа, посвященная разработке технологий синтеза ППК и технологий выделения полупродуктов синтеза витаминов и продуктов ацетиленового синтеза, является актуальной.

Цель работы. Целью работы является решение следующих научных задач:

1. Разработка технологии получения ППК на основе реакции сополимеризации CO₂ с ПО в присутствии катализатора – адипината цинка.
2. Создание технологичных методов выделения и очистки соединений в ряде процессов тонкого органического синтеза на основе ацетилена с целью получения чистых полупродуктов для производства витаминов и душистых веществ, а также мономеров для получения полимеров с ценными свойствами.

Научная новизна. Впервые проведено систематическое исследование реакции сополимеризации ПО и CO₂ в присутствии катализатора – адипината цинка. Изучено влияние условий полимеризации – температуры, продолжительности реакции, концентрации катализатора и природы растворителя – на выход и молекулярно-массовые характеристики ППК. Выявлены факторы, влияющие на выход побочного продукта реакции – пропиленкарбоната (ПК) и образование эфирных фрагментов в цепи ППК.

Определены оптимальные условия синтеза (выход 60-65 % ППК), с высокой средневесовой молекулярной массой (200000-300000) и низким содержанием побочного продукта – ПК.

Исследовано регулирование молекулярной массы ППК. В качестве регуляторов молекулярной массы изучено 14 органических соединений, из которых в качестве наиболее эффективных выбраны дифениламин и карбазол.

На стендовой установке с реактором полимеризации объемом 5 литров проведены опыты с целью определения оптимальных параметров процесса. Разработана технологическая схема процесса, которая легла в основу производства ППК в промышленности мощностью 10 т/год.

Впервые экспериментально изучены фазовые равновесия жидкость-пар в вакууме, при остаточном давлении 3,9 кПа в трехкомпонентных системах двух изомеров 1-винил-3(5)-метилпиразола и 3(5)-метилпиразола.

Впервые исследованы фазовые равновесия жидкость-пар и азеотропия в вакууме при остаточном давлении 1,333 кПа в бинарных системах: линалола с дегидролиналолом и дигидролиналолом; а также с геранилацетоном (смесь изомеров); геранилацетона (смесь изомеров) с дегидронеролидом; неролидола с дегидронеролидом; цис- и транс- изомеров геранилацетона. Экспериментальные данные подтверждены результатами расчетов с применением ЭВМ.

Впервые исследованы фазовые равновесия жидкость-жидкость в 4-х компонентных системах: дегидронеролидол-геранилацетон-гександиметилсульфоксид (ДМСО) и определены коэффициенты относительного распределения компонентов и селективность (β_{ij}), величины которых подтверждены экспериментально.

Практическая значимость. Разработана оригинальная технология синтеза полипропиленкарбоната реакцией пропиленоксида с CO₂ в присутствии адипината цинка. В ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН (ИОХ) смонтирован ряд пилотных установок с объемом реактора 0,2, 0,5 и 5 литров, на которых получены первые образцы полимера. Совместно с Волгоградским научно-

инженерным центром разработан технологический регламент. Технология внедрена на заводе ОАО «Каустик» г. Волгоград. Впервые в РФ в опытно-промышленном масштабе освоено производство мощностью 10 т/год ППК – термопласта нового поколения, необходимого для решения ряда технологических, медицинских и экологических проблем.

Разработана технологическая схема выделения индивидуальных изомеров 1-винил-3(5)-метилпиразола методом четкой ректификации в непрерывном режиме. Получены опытные образцы изомеров, которые успешно испытаны в процессах полимеризации в ИНХС им. А.В. Топчиева РАН.

Предложены технологии выделения чистых полупродуктов синтеза витаминов А, Е, К₁: линалоола, неролидола, метилгептенона, геранилацетона и его изомеров. На стендовых установках ректификации ИОХ получены опытные партии товарных линалоола и неролидола требуемого парфюмерного качества. На стендовой установке жидкостной экстракции с роторно-дисковым экстрактором выделен дегидронеролидол (ацетиленовый спирт C₁₅). Проведен расчет основного технологического оборудования. Представлена принципиально-технологическая схема синтеза и выделения соединений ацетиленового синтеза.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались на: VI Международной научно-технической конференции «Научные химические технологии-99» (Москва), VIII Международной научно-технической конференции «Научные химические технологии – 2002» (г.Уфа), X Международной научно-технической конференции «Научные химические технологии – 2004» (г.Волгоград) и Всероссийской конференции «Современные проблемы химии высокомолекулярных соединений: высокоэффективные и экологически безопасные процессы синтеза природных и синтетических полимеров и материалов на их основе» (г.Улан-Уде, Бурятия), октябрь 2002г.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 13 научных трудов.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 127 стр. машинописного текста и состоит из: введения, литературного обзора,

экспериментальной части, выводов, списка литературы. В диссертации содержится 21 рис. и 52 табл. Список цитируемой литературы включает 104 наименования.

Литературный обзор состоит из двух частей. В первой части рассмотрена сополимеризация окисей олефинов с CO₂ в присутствии различных каталитических систем. Проведен сравнительный анализ сополимеризации ИО с CO₂ в избытке ИО (ИО-мономер и растворитель), а также при применении суперкритического CO₂ (CO₂-мономер-растворитель).

Во второй части кратко рассмотрены новые технологии синтеза органических продуктов (изопреноидной структуры) – для производства витаминов и душистых веществ. Представлены принципиальные схемы синтеза этих веществ, включающие: реакцию этилирования, реакцию неспиральных кетонов с ацетоуксусным эфиром (реакции Кэрролла), реакцию селективного гидрирования тройной связи ацетиленовых спиртов, а также реакции винилирования ацетиленом различных соединений с получением мономеров, пригодных для производства полимеров с ценными свойствами, рассмотрены технологические методы выделения и очистки указанных соединений.

В экспериментальной части проведены исследования, позволившие выявить факторы, влияющие на выход, строение и молекулярно-массовые характеристики ППК, а также на образование побочного продукта – ПК. Исследованы также регуляторы молекулярной массы ППК с целью получения полимера с широким диапазоном молекулярно-массовых характеристик.

В технологической части работы на основе балансовых опытов, проведенных на пилотной установке с реакторами разного объема, разработана технологическая схема процесса синтеза ППК и получены укрупненные партии полимера.

Изучены фазовые равновесия жидкость-пар в бинарных и трехкомпонентных системах, образованных соединениями, которые получены на отдельных стадиях синтеза витаминов А, Е, К₁, а также в процессе

винилирования 3(5)-метилпиразола и исследованы азеотропные параметры в ряде бинарных систем.

По результатам исследований фазовых равновесий разработаны технологии выделения методами ректификации и экстракции полупродуктов синтеза витаминов А, Е, К₁, душистых веществ и индивидуальных изомеров винилметилпиразола. Приведена принципиальная схема выделения соединений, получаемых в синтезах на базе ацетилена.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Методика проведения экспериментов и анализа продуктов

А. Исследование реакции сополимеризации проводили следующим образом. В стальной реактор (максимальное давление 5.1 МПа, V=0.2 л.) снабженный обогреваемой рубашкой и механической мешалкой, загружали 32 мл. растворителя и при перемешивании добавляли 3 г катализатора и 18 мл. (0.258 моля) ПО. В случае регулирования молекулярной массы соответствующее количество регулятора добавляли перед внесением катализатора. Реактор герметизировали при 20°C и при перемешивании в него подавали CO₂ до достижения давления 2.0 МПа после чего реакционную смесь нагревали до температуры реакции и перемешивали в течение заданного времени ($P_{CO_2} = 2.6 \pm 0.1$ МПа). После окончания реакции из реактора выгружали гетерогенную массу, представляющую собой смесь вязкого раствора полимера, которую далее обрабатывали 7%-ным водным раствором соляной кислоты для разложения катализатора. Промытый до нейтральной реакции прозрачный органический слой медленно при перемешивании добавляли к 200 мл метанола для осаждения полимера. После дополнительной промывки выпавшего полимера метанолом (100 мл) осадок отделяли и высушивали при 80-90° С в вакууме при 0.67 кПа до постоянной массы. Количество ПК определяли методом ИК-спектроскопии на приборе «Specord-IR-75».

Структуру ППК изучали методами спектроскопии ЯМР¹H и ЯМР¹³C (спектрометр DRX-500 фирмы «Bruker», растворитель CDCl₃). Определение молекулярных масс образцов полимера проводили с помощью

гельпроникающей хроматографии на приборе фирмы «Gilson»: колонки AM-Gel 500A+2 Linear (300x 7 мм), скорость элюента 1 мл/мин, элюент – хлороформ.

CO₂ перед загрузкой в реактор выдерживали 72 часа в автоклаве с активированным силикагелем при давлении 5.6 МПа. Адипинат цинка, (произведенный на АО «Сентвита», пос. Шварц, Тульской области) активировали 40 часов при 130°C и давлении 0.67 кПа. Содержание концевых кислотных групп определяли методом ИК-спектроскопии на приборе «Specord-IR-75».

Пропиленоксид кипятили над CaI₂ до прекращения газовыделения и перегоняли. Очистку растворителей и реагентов проводили по известным методикам.

Б. Исследование фазовых равновесий жидкость-пар в изобарических условиях проводили на видоизмененном приборе Джилеспи с отдельной циркуляцией жидкой и сконденсированной паровой фазами, как при атмосферном давлении, так и под вакуумом. В последнем случае прибор был снабжен системой создания и регулирования вакуума, которая включала вакуум-насос, ловушку, ресивер, маностат и вакууметр. При работе под вакуумом давление поддерживали с точностью -0.065 кПа. Температуры кипения чистых веществ и смесей измеряли с точностью ±0.1° С.

Все химические вещества, использованные в работе, предварительно высушивали над прокаленным K₂CO₃ и очищали на ректификационной колонке эффективностью 30 теоретических тарелок (Т.Т.). Содержание воды определяли по методу Фишера. Анализ равновесных фаз проводили методом ГЖХ с использованием хроматографа ЛХМ-80 МД с ПИ-детектором (неподвижная фаза – 5% ПЭГЛ на Ипертоне N-AW зернением 0.16-0.20 мм.)

На основе экспериментальных данных по фазовым равновесиям определялись параметры бинарного взаимодействия с использованием модели на основе видоизмененного уравнения Вильсона (уравнение Цубоки-Катаямы). Расчет параметров процесса непрерывной ректификации проводили методом Ньютона-Рафсона на основе разработанной в МИТХТ им. М.В.Ломоносова

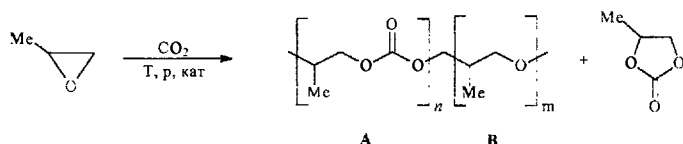
системы автоматизированного проектирования технологических схем ректификации на ЭВМ ЕС-1060 (ОС, ЕС, Фортран-IV). Использовали подсистемы моделирования фазовых равновесий и расчета статики многокомпонентной ректификации. Исследование фазовых равновесий жидкость-жидкость проводили в термостатированных делительных воронках, устанавливаемых на механической качалке.

2. Разработка технологии получения полипропиленкарбоната

а) Исследование факторов, влияющих на процесс сополимеризации пропиленоксида с CO₂

Наиболее эффективным катализатором процесса сополимеризации α-оксидов с CO₂ является адипинат цинка. Простота его синтеза и безопасность применения обеспечивают возможность технологического осуществления процесса полимеризации и его экономичность.

Реакция полимеризации протекает по следующей схеме:



ПО

ППК

ПК

где n-число карбонатных фрагментов
m-число эфирных фрагментов

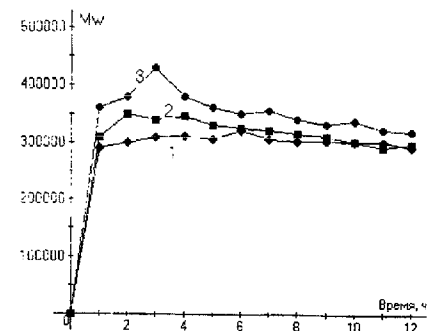
Структура полимерной цепи включает небольшое содержание эфирных фрагментов (В) (менее 10%). Наряду с полимером наблюдается образование побочного продукта - ПК.

Изучено влияние температуры процесса, концентрации катализатора и природы растворителя при сополимеризации ПО с CO₂ в присутствии адипината цинка на молекулярную массу, молекулярно-массовое распределение, выход ППК и на образование побочного продукта-ПК, а также влияние ПК на сополимеризацию.

Опыты проводили в растворе хлористого метилена (CH₂Cl₂) при P_{CO₂} = 2.5-2.7 МПа, что обеспечивало молярное соотношение ПО : CO₂ ~ 1:1. Такое соотношение даст возможность получить ППК с наиболее высоким выходом. Исследование реакции во времени показывает, что при температуре 80°C и давлении P=2.5-2.7 МПа максимальный выход ППК достигается за 10-12 ч. от начала реакции и остается на постоянном уровне в последующие 10-12 ч.

Молекулярная масса полимера во всех случаях достигает предельных значений уже на ранних стадиях полимеризации и незначительно уменьшается к концу процесса (см. рис.1) Полимер имеет широкое молекулярно-массовое распределение, что характерно для гетерогенных процессов.

При исследовании кинетической зависимости образования ППК от температуры (в диапазоне 65-90°C) найдено, что с повышением температуры до 80°C увеличивается выход сополимера, но незначительно уменьшается его средневесовая молекулярная масса (M_w) и постепенно возрастает выход побочного продукта ПК. При температуре 90°C значительно уменьшается выход ППК, в 2 раза понижается M_w и возрастает выход ПК, что можно объяснить деградацией полимерной цепи.



1- C_{кат} = 0.198 моль/л ; 2- C_{кат} = 0.308 моль/л; 3- C_{кат} = 0.397 моль/л

Рис.1 Зависимость средневесовой молекулярной массы от времени реакции при различных концентрациях катализатора.

Влияние температуры на выход и молекулярно-массовые характеристики представлены в таблице 1, где M_w – средневесовая молекулярная масса, M_n – среднечисленная молекулярная масса, M_w/M_n – молекулярно-массовое распределение.

Таблица 1.

Зависимость выхода ППК и его молекулярно-массовых характеристик от температуры реакции.

Т/°С	Выход (%)		$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_n \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n
	ППК	ПК			
65	45.0	5.5	300.1	34.3	8.73
75	55.8	8.5	268.1	31.6	8.48
80	64.7	10.0	248.5	32.7	7.59
90	46.0	16.0	122.2	26.5	4.61

Примечание: Катализатор – адипинат цинка (0.308 моль/л), время реакции 10 ч, растворитель CH_2Cl_2 , $P_{CO_2}=2.5-2.7$ МПа.

Динамика изменения характеристик ППК в ходе сополимеризации при концентрации катализатора 0.308 моль/л отражена в табл. 2.

Таблица 2

Изменение характеристик ППК при сополимеризации пропиленоксида с CO_2

Время реакции/ч	Выход ППК (%)	$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_n \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n
6	48.87	287.8	57.4	5.01
10	64.69	275.9	52.8	5.22
13	67.33	265.3	56.3	4.7
16	63.85	220.1	48.2	4.57
19	62.31	210.1	43.4	4.84
22	62.54	200.2	40.4	4.72

Примечание: Катализатор – адипинат цинка (0.308 моль/л), $T=80$ °С, растворитель – CH_2Cl_2 , $P_{CO_2}=2.5-2.7$ МПа.

Зависимость начальной скорости полимеризации от концентрации катализатора имеет нелинейный характер. По видимому, концентрация катализатора, равная 0.4 моль/л (20 вес%) по отношению к ПО, является предельной для системы – дальнейшее увеличение концентрации не приводит к повышению скорости процесса. В табл. 3 представлены данные по влиянию концентрации катализатора ($C_{кат}$) на процесс.

Таблица 3.

Влияние концентрации катализатора ($C_{кат}$) на выход и молекулярно-массовые характеристики ППК.

$C_{кат}$ (моль/л)	Выход ППК (%)	$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_n \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n
0.077	23.0	250.0	45.0	5.55
0.154	25.0	335.0	42.0	7.98
0.191	38.0	326.0	64.0	5.09
0.203	40.0	250.0	55.0	4.54
0.308	63.5	220.0	45.0	4.88
0.400	61.0	171.0	41.0	4.17

Примечание: Катализатор – адипинат цинка, время реакции 10 ч, $T=81-83$ °С, растворитель – CH_2Cl_2 , $P_{CO_2}=2.5-2.7$ МПа.

Результаты исследований по влиянию на сополимеризацию ПО с CO_2 природы растворителей принадлежащих к различным классам химических соединений (галогенуглеводороды, ароматические углеводороды, парафины и циклопарафины, диоксан, тетрагидрофуран, ацетонитрил и др.), позволяют сделать следующие выводы – выход ППК (50-65%) с молекулярной массой 150000-300000 и низкое содержание ПК (менее 8%), достигаются при использовании апротонных растворителей, обладающих низкой основностью. В случае растворителей с высокой величиной основности процесс ингибируется, либо полностью подавляется, по-видимому, в результате конкуренции растворителей с ПО за активный центр полимеризации. Совокупность всех данных, полученных нами в ходе лабораторных исследований и на пилотных установках различной производительности, позволило найти оптимальные

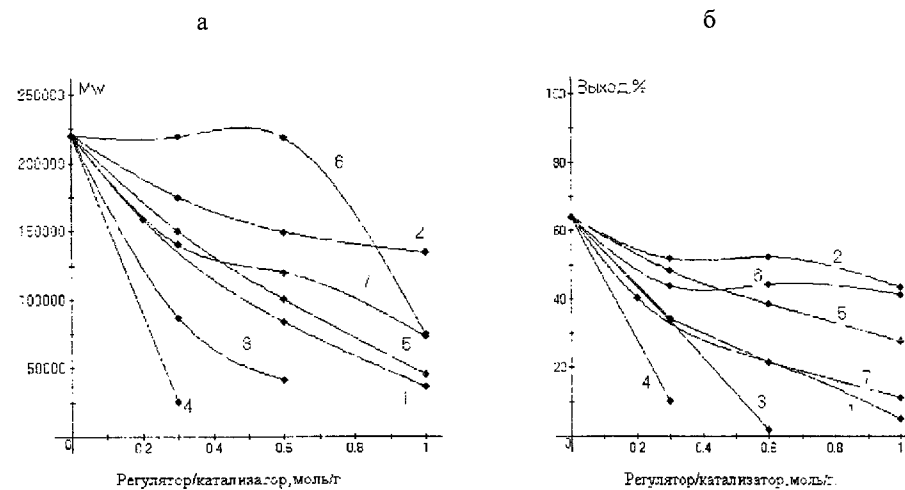
условия сополимеризации: максимальный выход сополимера с $M_w \geq 250000$ достигается проведением процесса в течение 10-13 ч. при температуре 80 °С, весовой концентрации катализатора в пределах 0.3 моль/л (15 вес%), давлении CO_2 2.5-2.7 МПа. В качестве растворителя был выбран CH_2Cl_2 .

Полученные полимеры исследованы методом ЯМР спектроскопии. Спектр ЯМР 1H (δ , м.д.): 1.28-1.74 (м, 3H, Me); 4.04-4.38 (м, 2H, CH_2); 4.95-5.13 (м, 1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 16.1-16.4 (м, Me); 68.8-69.4 (м, OCH_2); 71.9-72.5 (м, OCH); 153.0-155.0 (м, C=O). В спектре ЯМР 1H наблюдаются сигналы с соотношением интегральных интенсивностей 3:2:1, что соответствует фрагментам ППК со структурой А (см.схему реакции). Наряду с основными в спектре присутствуют также минорные сигналы, соответствующие эфирным фрагментам полимерной цепи со структурой В. Содержание эфирных фрагментов составило в среднем 8%. Анализ спектров ЯМР ^{13}C показывает, что в ППК осуществляются все возможные типы присоединения мономерных звеньев – «голова к голове» (ГГ), «хвост к хвосту» (ХХ) и «голова к хвосту» (ГХ). По интегральным интенсивностям сигналов атомов ^{13}C карбонильных групп количественно оценивали содержание этих фрагментов в цепи ППК – соотношение ГГ:ХХ:ГХ=0.817:1.000:3.142. На различные варианты присоединения мономера указывает и мультиплетность сигналов других атомов ^{13}C .

С целью определения механизма образования эфирных фрагментов и влияния на их образование ПК были поставлены опыты по исследованию возможности сополимеризации ПО и ПК в условиях, повторяющих условия синтеза ППК, но в отсутствие CO_2 . Было показано, что при всех исследованных концентрациях ПК образующийся полимер не содержит карбонильных групп, представляя собой -полипропиленоксид. На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что эфирные фрагменты в цепи не образуются за счет включения ПК в растущую полимерную цепь. Предположительно, их образование происходит на начальной стадии процесса, когда реакционные параметры выводятся на заданные значения.

б) Регулирование молекулярной массы ППК.

В качестве регуляторов молекулярной массы были исследованы ароматические спирты, N-содержащие гетероциклы, ароматические амины и имиды кислот (всего 14 соединений). Синтез полимера проводили в стальном реакторе объемом 200 мл по вышеуказанной методике (стр.7). После обработки образцов ППК его высушивали до постоянного веса под вакуумом. По данным о молекулярных массах образцов полимера, определенных методом гель-проникающей хроматографии, установлено, что дифениламин и карбазол являются наиболее эффективными регуляторами молекулярной массы. Их применение незначительно снижает выход ППК и в то же время не повышает выход побочного продукта – ПК. На рисунках 2а и 2б представлены зависимость средневесовой молекулярной массы (а) и выхода (б) ППК от типа и количества регулятора. В присутствии остальных исследуемых нами добавок полимеризация полностью подавлялась.



1-бензиловый спирт; 2-дифениламин; 3-бутанол-1; 4-трет-бутанол; 5-о-крезол;
6-карбазол; 7-трибромфенол.

Рис.2 Зависимость средневесовой молекулярной массы и выхода ППК от типа и количества регулятора.

в) Создание технологической схемы процесса синтеза ППК.

Экспериментальная проверка процесса.

На следующем этапе проведения исследований процесса получения ППК в ИОХ была смонтирована стендовая установка с реактором полимеризации объемом 5 литров. Опыты, проведенные на этой установке с варьированием параметров в пределах, установленных ранее при лабораторном изучении реакции полимеризации, позволили определить оптимальные параметры процесса. Параметры и результаты опытов представлены в табл.4.

Таблица 4

Параметры и результаты сополимеризации CO_2 и ПО в среде CH_2Cl_2 .

№ п/п	CH_2Cl_2 г	ПО г	Адипинат цинка,г	P_2CO_2 МПа	T, °C	Время ч	ППК, г	Выход ППК, %	M_w $\times 10^{-3}$
1	1700	520	85	2.7	80	12	451	52.4	233.6
2	1800	540	80	2.8	80	13	570	63.6	282.3
3	1950	510	83	2.6	80	14	576	66.3	282.3
4	1600	515	75	2.6	82	11	528	58.3	260.3
5	1800	540	80	2.7	75	12	581	61.2	240.3
6	2000	550	80	2.6	80	15	670	69.2	200.1
7	1700	540	75	2.8	80	16	486	51.2	198.2
8	1750	530	83	2.7	75	14	552.7	59.3	220.5
9	1800	535	85	2.7	83	12	548.5	58.3	230.2

Примечание: выход побочного продукта ПК во всех опытах составил – от 5 до 8 %, в качестве растворителя для осаждения использовали CH_3OH в количестве 7-8 кг.

После определения оптимальных параметров процесса была разработана технологическая схема. На рис. 3 представлена принципиальная схема производства ППК. Эта и другие технологические схемы подробно рассмотрены в диссертации.

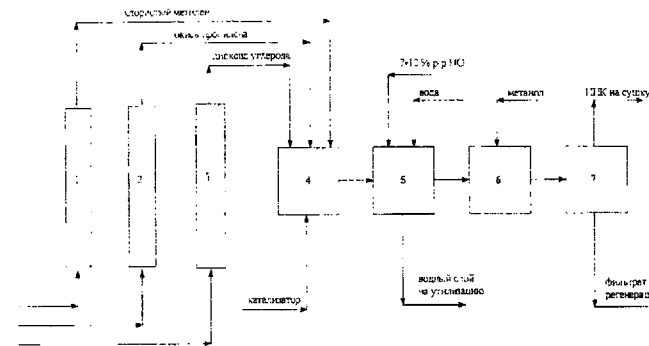


Рис.3 Принципиальная схема производства ППК.

1, 2, 3 – колонны подготовки хлористого метилена, ПО и CO_2 ; 4 – реактор полимеризации; 5 – реактор разложения катализатора; 6 – аппарат осаждения ППК; 7 – фильтр.

Известно, что производство любых полимеров характеризуется высокими требованиями к чистоте исходного сырья. Последнее относится и к производству ППК: исходные реагенты – ПО и CO_2 должны иметь чистоту не менее 99.7 %. Особые требования предъявляются к растворителю и катализатору. Реактор полимеризации 4 представляет собой стальной аппарат, снабженный мешалкой ($n=100$ об./мин.), рубашкой для обогрева, люком для загрузки катализатора и аварийной разрывной мембраной. Рабочее давление в аппарате 4.0 МПа. После загрузки в реактор хлористого метилена, катализатора и ПО, аппарат герметизируется и создается давление CO_2 , равное 2.0 МПа; затем реакционную массу при интенсивном перемешивании нагревают до 80 °C и выдерживают при давлении CO_2 2.8-2.9 МПа в течение 12-13 час. По окончании полимеризации проводят обработку и выделение полимера путем отмывки катализатора 6% раствором HCl и последующим осаждением MeOH . Выход ППК (молекулярная масса 200000-300000) составляет 60-70%. Строение полимера подтверждается методом ЯМР ^1H -спектроскопии. ППК представляет собой аморфный, прозрачный полимерный материал, обладающий хорошей совместимостью с другими полимерами. Таким образом, на основе полученных данных впервые в России ИОХ совместно с ОАО «КАУСТИК» (г.Волгоград)

была разработана и внедрена в производство технология получения ППК в опытно-промышленном масштабе. При использовании этой технологии были получены сополимеры на основе этиленоксида и циклогексеноксида, обладающих рядом ценных свойств. В работе представлена технологическая схема установки получения ППК, смонтированная на ОАО «КАУСТИК» мощностью 10 т/год.

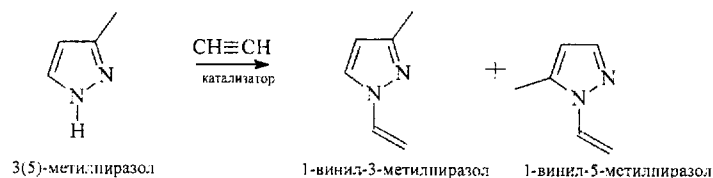
3. Разработка технологий выделения соединений ацетиленового синтеза.

Как следует из литературного обзора, в результате реакции винилирования ацетиленом 3(5)-метилпиразола (3(5)-МП), возникает проблема разделения изомеров 1-винил-3(5)МП. Указанные индивидуальные изомеры высокой чистоты необходимы для последующего использования в качестве мономеров для радикальной полимеризации с целью получения полимеров с ценными свойствами.

Такая же проблема возникает при разделении реакционных смесей на отдельных стадиях синтеза витаминов А, Е, К₁, а также душистых веществ с выделением целевых соединений для использования на последующих стадиях многоступенчатого синтеза. В связи с этими обстоятельствами требуется предварительное проведение физико-химических исследований и, прежде всего, изучение фазовых равновесий жидкость-пар и жидкость-жидкость с указанными смесями.

а) Технология выделения индивидуальных изомеров 1-винил-3(5)метилпиразола из технических смесей

1-Винил-3-метилпиразол и 1-винил-5-метилпиразол получали путем прямого винилирования ацетиленом технической фракции 3(5)-метилпиразола (содержание 95-97%) при давлении, близком к атмосферному (избыт. 0,08 МПа) и T=100°C, а в качестве катализатора процесса используют однохлористую медь:



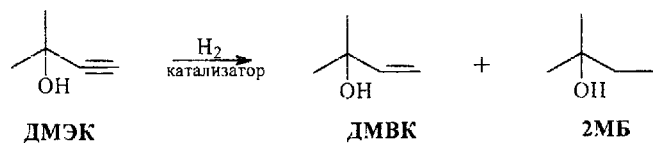
Техническая смесь после винилирования имеет следующий состав (масс. %): легкие примеси – 1-2; смесь 1-винил-3(5)-МП – 63,5; 3(5)-МП – 16,5; изомеры 1-бис-3(5)-метилпиразолил-1-этана – до 3; продукты осмоления, однохлористая медь, гидрохинон – 17,0. Изучена возможность выделения и последующего четкого разделения изомеров ректификацией. Фазовые равновесия жидкость-пар в тройных системах 1-винил-3-МП – 1-винил-5-МП – 3(5)-МП были изучены в вакууме, при остаточном давлении 3,999 кПа. По результатам фазовых равновесий рассчитаны величины коэффициентов относительной летучести (α_{ij}) для смеси изомеров. Принята средняя величина, равная $\alpha_{ij}=8.1$. Ректификацию проводили на насадочной колонке высотой 1,5 м эффективностью ($N_T=35-40$ Т.Т.) в вакууме, при остаточном давлении 3,999 кПа в присутствии ингибитора полимеризации – гидрохинона в количестве 0,1 масс. %. Отбирали 4 фракции в следующих интервалах температур: 59-66, 66-66,5, 66,5-77,5, 77,5-78 °С. Флегмовое число поддерживали равным R=2-10. Чистота выделенных изомеров составляла ≥ 99 масс.%. В случае разделения реакционной смеси в непрерывном режиме используется трехколонная схема ректификации. В 1-ю колонну загружается исходный продукт (после роторно-пленочного испарителя), где происходит отделение легких примесей; на 2-й колонне ($N_T=6$ Т.Т., R=1,8) в виде кубовой жидкости отбирается исходный 3(5)-МП, который рециркулируется на стадию винилирования. Смесь изомеров 1-винил-3(5)-МП разделяется в 3-й колонне ($N_T=34$ Т.Т., R=4,0).

Отметим, что 1-винил-3-МП и 1-винил-5-МП являются перспективными мономерами для создания полимерных конструкционных материалов, а также для полимерной основы клеев и лаков.

б) Технология выделения аллильных спиртов (диметилвинилкарбинола, линалоола, неролидола)

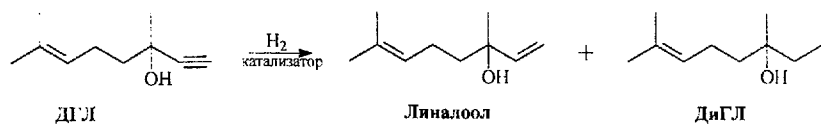
Диметилвинилкарбинол (ДМВК) образуется в качестве целевого продукта при гидрировании третичного ацетиленового спирта C₅ – диметилэтинилкарбинола (ДМЭК). При этом вследствие гидрирования тройной связи в качестве побочного продукта образуется некоторое количество – 2-

мегил-2-бутанола (2-МБ). Реакцию ведут при температуре 30-100°C на катализаторе ШПАК-0.5 (0.5% Pd на Al₂O₃), при давлении 1-4 МПа.:



Свойства этих соединений довольно близки. Поэтому разделить их можно четкой ректификацией с использованием колонны высокой эффективности при довольно больших флегмовых числах. При изучении фазовых равновесий были определены параметры азеотропии при давлении 101.325 кПа. Так, азеотроп ДМБК – 2-МБ с $T_{\text{кип.}} = 96.1-96.3$ °C (ДМБК-91.2 мол.%), а в системе 2-МБ-ДМЭК азеотроп с $T_{\text{кип.}} = 104.2$ °C (2-МБ-28 мол.%). Наличие азеотропов ограничивает условия четкого разделения смеси рассматриваемых компонентов методом простой ректификации, и возникает необходимость поиска оптимального решения, которое позволило бы получить сравнительно чистый ДМБК и кубовый продукт такого состава, чтобы его можно было рециркулировать в процесс. Как следует из результатов математического расчета, ДМБК чистотой 96 мол.% может быть выделен четкой ректификацией из продуктов гидрирования ДМЭК. Эффективность колонны $N_T=30-35$ Т.Т., флегмовое число $R=20$, тарелка питания – 20-25 Т.Т. (от куба). При этом небольшое количество кубовой жидкости (2-3 мол.% от питания колонны) с содержанием ДМЭК около 82 мол.% рециркулируется на стадию гидрирования.

Линалоол – аллильный спирт C₁₀ получали путем селективного гидрирования дегидролиналоола (ДГЛ), при этом в качестве побочного продукта в количестве 5-10% образуется дигидролиналоол (ДиГЛ) – перегидрированный продукт. Реакцию ведут при $T = 30-100$ °C на катализаторе ШПАК-0.5 (0.5% Pd на Al₂O₃) при давлении 1-4 МПа.

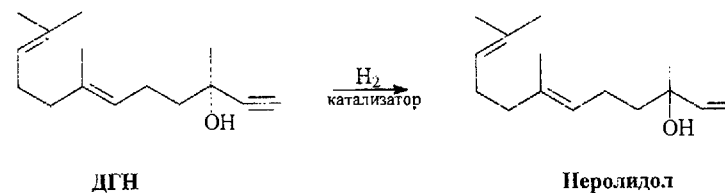


Анализ экспериментальных данных по фазовому равновесию показал, что линалоол может быть очищен от примесей указанных веществ методом ректификации. Опыты по ректификации технического линалоола проводили в периодическом режиме на стендовой стеклянной насадочной колонке диаметром 50 мм, снабженной кубом-кипятильником объемом 3 л. Высота слоя насадки 2 м. ($N_T=30-35$ Т.Т.). В результате балансовых опытов была показана возможность выделения чистого линалоола (>99%) с выходом 85-90%.

В качестве побочного продукта был выделен ДиГЛ (чистота >96%) в количестве 8-9% (от массы загруженного сырья).

На стендовых ректификационных установках технологической лаборатории ИОХ было наработано более 500 кг товарного линалоола, переданного на опытный завод ВНИИСНДВ, и получены опытные партии ДиГЛ, используемого в составе различных парфюмерных композиций и в качестве реагента в органическом синтезе. Предложена 3-х колонная схема непрерывной ректификации и по данным математического расчета определены параметры ректификации.

Неролидол – аллильный спирт C₁₅ получали селективным гидрированием тройной связи ацетиленового спирта C₁₅ – дегидронсролидола (ДГН). Реакцию ведут при $T=30-100$ °C на катализаторе ШПАК-0.5 (0.5% Pd на Al₂O₃) при давлении 1-4 МПа.:

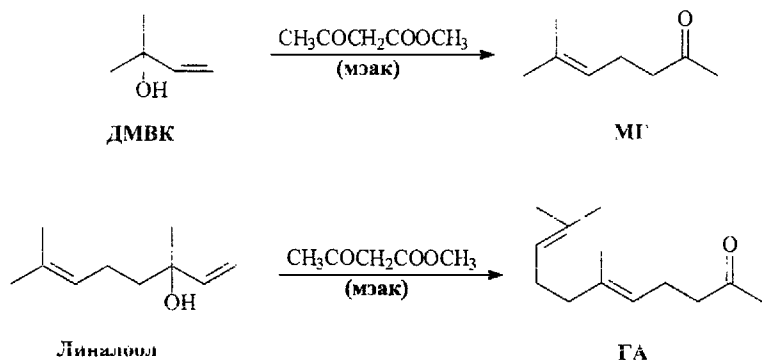


Анализ экспериментальных данных по фазовому равновесию показал, что неролидол может быть выделен из смеси с ДГН методом ректификации. Предварительно были поставлены опыты по ректификации в периодическом режиме на стендовой стеклянной колонне, описанной ранее. Из технической смеси неролидола и ДГН был выделен неролидол чистотой 98.8 масс.% при

R=10-30 и получен (в количестве 30% от загрузки) 20%-ный концентрат ДГП, который рециркулируется на стадию гидрирования. На стендовых установках ректификации ИОХ наработано в качестве товарного продукта более 150 кг неролидола парфюмерного качества, переданного на опытный завод ВНИИСНДВ. Математическим расчетом определены параметры колонны в непрерывном режиме работы.

в) Технология выделения изопреноидных кетонов (метилгептенона и геранилацетона).

Метилгептенон (МГ) и геранилацетон (ГА) – полупродукты синтеза витамина Е и душистых веществ получают по реакции Кэррола из аллильного спирта, соответственно, ДМВК или линалоола и метилового эфира ацетоуксусной кислоты (МЭАК) при T=160-170°C, атмосферном давлении; катализатор изопропилат Al:



Определенные нами экспериментально, по предварительно полученным данным о фазовых равновесиях, параметры азеотропии при давлении 1,333 кПа составили: в системе МГ-МЭАК $T_{кип.}=52.5$ °C (МГ – 74.7 мол.%), в системе МЭАК-линалоол $T_{кип.}=61.8$ °C (МЭАК – 91.5 мол.%). Предварительно были поставлены опыты по ректификации технических смесей в периодическом режиме на стендовой стеклянной колонне, описанной ранее. Из смеси ГА и линалоола при R=3-10 был получен в дистилляте 98%-ный линалоол, а в кубовой жидкости ГА чистотой 99.9% (смесь изомеров). При разделении смеси

изомеров ГА при R=30-40 получены в дистилляте: цис-ГА (98-99%), в кубе транс-ГА (98%). Из смеси МГ-МЭАК выделен при R=10-20 в виде дистиллята азеотроп (74.7 мол.% МГ), а в кубе – практически чистый МГ. Дистиллят рециркулируется на стадию синтеза МГ. Математическим методом расчета определены параметры ректификации в непрерывном режиме.

г) Технология экстракционного выделения дегидроперолидола из смесей с геранилацетоном.

ДГН – третичный ацетиленовый спирт C_{15} является полупродуктом синтеза изофитола и образуется в результате реакции этинилирования из ГА в присутствии щелочного катализатора в среде жидкого NH_3 или апротонного растворителя, в частности диметилсульфоксида (ДМСО):



Для четкого разделения исходного кетона и ацетиленового спирта предпочтительно использовать метод экстракции в системе жидкость-жидкость, образованной двумя растворителями с ограниченной взаимной растворимостью: неполярным (гептан, гексан, петролейный эфир) и полярным (ДМСО). В качестве технологически наиболее приемлемой экстракционной системы была выбрана система ДМСО-гексан (петролейный эфир). В результате 4-х ступенчатой экстракции в роторно-дисковом экстракторе выделен (из экстракта) ДГН чистотой 96.4 масс.%. Полученные рафинаты рециркулированы на стадию этинилирования ГА. Степень извлечения ДГН составила 88%. Данные фазовых равновесий жидкость-жидкость были подтверждены результатами экстракции в непрерывном режиме.

В работе представлена технологическая схема производства и выделения полупродуктов синтеза витаминов А, Е, и К₁.

ВЫВОДЫ

1. Изучена реакция сополимеризации пропиленоксида с CO_2 в присутствии адипината цинка. Исследовано влияние условий проведения процесса на выход, строение и молекулярно-массовые характеристики полипропиленкарбоната, а также на выход побочного продукта – пропиленкарбоната. Показано, что максимальный выход полимера достигается при $P_{\text{CO}_2} = 2.5-2.7$ МПа и $T=80^\circ\text{C}$ через 12-13 ч. Получены полимеры с молекулярной массой 200000-300000. Структура полимеров установлена методом ЯМР ^1H и ^{13}C .

2. При исследовании влияния природы растворителя на сополимеризацию установлено, что выход ППК (50-65%) с молекулярной массой 200000-300000 при низком образовании пропиленкарбоната достигается при использовании хлористого метилена.

3. Изучено влияние различных органических соединений-регуляторов молекулярной массы ППК и установлено, что наиболее эффективными регуляторами молекулярной массы полимера являются дифениламин и карбазол. При их использовании выход полипропиленкарбоната снижается незначительно, а выход побочного продукта - ПК не увеличивается.

4. Впервые в России (ОАО «КАУСИК» г. Волгоград) разработана и внедрена в производство технология получения полипропиленкарбоната мощностью 10 т/год. Эта технология позволяет получать на основе различных окисей олефинов и CO_2 полимеры, обладающие рядом ценных свойств.

5. Разработана технология разделения продуктов винилирования ацетиленом 3(5)-метилпиразола методом четкой ректификации с получением изомеров чистотой $\geq 99\%$. Предложена принципиальная технологическая схема разделения изомеров и определены параметры процесса. Выделенные индивидуальные изомеры были применены в качестве мономеров в процессах радикальной полимеризации.

6. Разработаны технологии выделения и очистки методами ректификации соединений, синтезированных на основе ацетилена, которые являются

промежуточными продуктами синтеза витаминов А, Е, К₁ и душистых веществ: диметилвинилкарбинола, метилгептенона, изомеров геранилацетона, линалоола, неролидола. Нарботаны на стендовых установках крупные партии этих продуктов.

7. Разработана технология экстракционной очистки дегидронеролидола от геранилацетона, проверенная в условиях опытной установки с роторно-дисковым экстрактором в непрерывном режиме работы. Для использования в промышленности выбрана эффективная экстракционная система ДМСО – петролейный эфир.

Публикации по материалам диссертационной работы

1. А.М.Сахаров, В.В.Ильин, В.В.Русак, З.Н.Нысенко, С.А.Климов. Сополимеризация пропиленоксида с диоксидом углерода под действием адипината цинка. – Изв.Академии Наук, Сер. хим. 2002, № 8, С.1339-1342.

2. В.В.Ильин, А.М.Сахаров, В.В.Семенов, З.Н.Нысенко, В.В.Русак, М.Е.Ниязымбетов, М.И.Зарецкий. Регулирование молекулярной массы полипропиленкарбоната. – Химическая технология, 2002, № 8, С.19-22.

3. А.М.Сахаров, В.В.Семенов, В.В.Русак, В.В.Ильин, М.И.Зарецкий, З.Н.Нысенко, М.Е.Ниязымбетов. Технология получения полипропиленкарбоната. – Химическая технология, 2002, № 4, С.30-33.

4. В.В.Русак, Э.М.Чартов, М.И.Зарецкий, С.А.Островский. Выделение 1-винил-3-метилпиразола и 1-винил-5-метилпиразола из технических смесей. – Ж.прикл.химии, 1992, Т.65, № 2, С.387-390.

5. В.В.Русак, М.И.Зарецкий, А.С.Мозжухин, И.В.Усышкина, Л.А.Пушкина. Выделение линалоола из продуктов реакции гидрирования дегидролиналоола. – Ж.прикл.химии, 1994, Т.67, № 7, С.1203-1206.

6. В.В.Русак, М.И.Зарецкий, А.С.Мозжухин, И.В.Усышкина, Л.А.Пушкина. Выделение из технических смесей неролидола и некоторых полупродуктов его синтеза. – Ж.прикл.химии, 1994, Т.67, № 9, С.1491-1494.

7. М.И.Зарецкий, Э.М.Чартов, Л.А.Пушкина, В.В.Елкин, В.В.Русак. Фазовые равновесия жидкость-пар в системах с некоторыми третичными алифатическими спиртами. – Ж.прикл.химии, 1999, Т.72, № 9, С.1436-1440.

8. М.И.Зарецкий, Э.М.Чартов, В.В.Русак, Л.А.Пушкина. Фазовые равновесия жидкость-пар в бинарных системах метилгептенола, геранилацетона и линалоола с метиловым эфиром ацетоуксусной кислоты. – Ж.прикл.химии, 1999, Т.72, № 9, С.1433-1436.

9. М.И.Зарецкий, Э.М.Чартов, В.В.Русак. Экстракционная очистка дегидронеролидола от геранилацетона. – Химическая технология, 2004, № 1, С.21-23.

10. А.М.Сахаров, В.В.Ильин, З.Н.Нысенко, В.В.Русак, М.И.Зарецкий, В.В.Семенов. Полиалкиленкарбонаты на основе эпоксидов и диоксида углерода. – Тез. докладов Всероссийской конференции «Современные проблемы химии высокомолекулярных соединений: высокоэффективные и экологически безопасные процессы синтеза природных и синтетических полимеров и материалов на их основе», (г.Улан-Удэ, Бурятия), изд. СО РАН, 2002, С.139.

11. А.М.Сахаров, В.В.Ильин, В.В.Русак, З.Н.Нысенко, М.И.Зарецкий. Технология синтеза полипропиленкарбоната. – Тез. докл. VIII Международной научно-технической конференции «Наукоемкие технологии – 2002» (г.Уфа), изд. «Реактив», 2002, С.177-178.

12. А.М.Сахаров, В.В.Ильин, З.Н.Нысенко, Т.В.Рахимов, Э.Е.Саид-Галиев, Ю.В.Шаталин, В.В.Русак, М.И.Зарецкий, В.В.Семенов. – Развитие научных основ технологии синтеза полиалкиленкарбонатов. – Тез. Докл. Международной научно-технической конференции «Наукоемкие технологии – 2004» (г.Волгоград), 2004 г., Т2, С3-5.

13. М.И.Зарецкий, А.С.Мозжухин, В.В.Русак, Л.А.Пушкина, Э.М.Чартов. Азеотропия в бинарных растворах, образующихся на отдельных стадиях синтеза витамина Е. – Тез. докл. на VI Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии – 99», Москва, 1999, С.94-95.

Принято к исполнению 21/03/2005
Исполнено 22/03/2005

Заказ № 711
Тираж: 100 экз

ООО «11-й ФОРМАТ» ИНН 7726330900
Москва, Балаклавский пр-т, 20-2-93
(095) 747-64-70
(095) 318-40-68
www.autoreferat.ru