

4. Дарбинян Э. Г., Элиазян Г. А., Абрамян Т. Г., Мацоян, С. Г. — Арм. хим. ж., 1974, т. 27, с. 796.
5. Агтарян О. С., Элиазян Г. А., Асратян Г. В., Дарбинян Э. Г. — Арм. хим. ж., 1983, т. 35, с. 413.
6. Агтарян О. С., Погосян А. С., Асратян Г. В., Дарбинян Э. Г. — Тезисы докладов «Новые методические принципы в органическом синтезе», М., Наука, 1981, с. 60.
7. Greath L. T., Truitt P. — Org. chem., 1968, vol. 33, 1. 2956.
8. Gold H. — App., 1965, vol. 688, p. 205.
9. Скворцова Г. Г., Домнина Е. С., Махно Л. П., Воронков В. К., Гаряшинова Д. Д., Чипанина Н. Н. — ХГС, 1973, с. 1566.
10. Белоусов А. М., Гареев Г. А., Кириллов Л. П., Верещазин Л. И. — ЖОрХ, 1980, т. 16, с. 2622.
11. Авт. свид. 464584 (1974), СССР/Махно Л. П., Ермакова Т. Г., Домнина Е. С., Таттарова Л. А., Скворцова Г. Г., Лопырев В. А. — Бюлл. изобр., 1975, № 11.
12. Макаров К. А., Воробьев Л. Н., Николаев А. Ф., Сюда Е. — ВМС, 1968, т. В10, №10, с. 758.

Армянский химический журнал, т. 39, № 10, стр. 635—641 (1986 г.)

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 541.141

НЕПРЕРЫВНАЯ И БЕЗОТХОДНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ФОТОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА АДДУКТА МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА С БЕНЗОЛОМ

А. А. ПАШАЯН и М. А. КАЗАРЯН

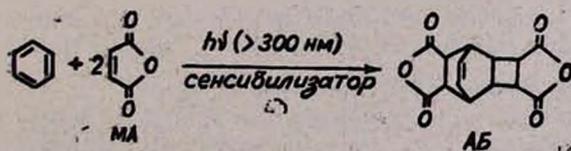
Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 3 IV 1985

Разработана непрерывная и безотходная технология фотохимического синтеза аддукта малеинового ангидрида с бензолом. Предлагается полная технологическая схема пилотной установки, имеющая реактор погружного типа с лампой ДРФ мощностью 10 кВт и с рабочим объемом 90 л. Обсуждаются некоторые специфические технологические аспекты технологии фотохимических процессов вообще и применительно к синтезу аддукта в частности.

Рис. 2, библиографических ссылок 6.

Диангидрид трицикло(4,2,2,0^{2,6})-9-децен-3,4,8-тетракарбоновой кислоты (аддукт малеинового ангидрида с бензолом—АБ) применяется в синтезе полиимидных материалов. Синтез АБ осуществляется в одну стадию при облучении УФ светом бензольного раствора малеинового ангидрида (МА), содержащего сенсибилизатор [1, 2].



Из-за плохой растворимости в бензоле (Б) образующиеся кристаллы АБ в ходе облучения выпадают в осадок. Простота, одностадий-

ность процесса и доступность исходных веществ делают АБ конкурентоспособным с известными мономерами этого класса.

В связи с вышеизложенным возникает необходимость создания непрерывной технологии для осуществления производства необходимого количества АБ. Ранее нами [3] были подробно обсуждены кинетические особенности реакции синтеза АБ. Было показано, что скорость реакции не зависит от температуры в интервале 288—318К, а зависит от концентрации бензола, растворенного кислорода, типа и концентрации сенсibilизатора. Самыми практичными сенсibilизаторами признаны бензофенон и ацетофенон [1]. Последнее обстоятельство делает возможным осуществление технологии получения АБ с помощью стандартной пирексовой аппаратуры ($\lambda > 300$ нм).

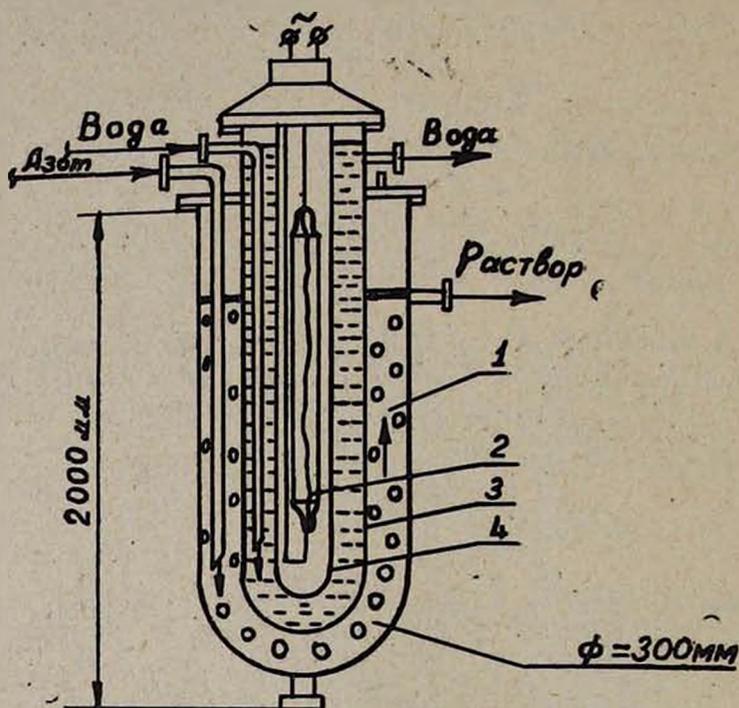


рис. 1. Реактор фотохимического синтеза; 1 — реактор, 2 — ртутно-кварцевая лампа, 3 — стеклянный кожух лампы, 4 — пирексовый кожух лампы.

Нами выбран реактор погружного типа, т. к. создание больших реакторов внешнего облучения, обеспечивающего высокий КПД лампы, сопряжено с определенными трудностями. В качестве источника света выбраны промышленные ртутно-кварцевые лампы с пирексовым кожухом типа ДРФ-10 мощностью 10 кВт. Размерами выбранной лампы ($H=1500$ мм, $\Phi=60$ мм) были продиктованы основные параметры фотохимического реактора (рис. 1).

Для осуществления непрерывного процесса необходимо обеспечить циркуляцию раствора с выделением кристаллического продукта на фильтре, постоянную подпитку реакционного раствора исходными

реагентами, барботаж газообразным азотом в реакторе с целью перемешивания раствора и удаления кислорода. Однако, как показали наши исследования, вышеперечисленные мероприятия недостаточны для создания надежной, непрерывной технологии, т. к. в ходе процесса возникают препятствующие синтезу обстоятельства:

а) кристаллический продукт прилипает к стенкам чехла лампы и образует непрозрачный слой, что приводит к остановке синтеза;

б) мелкодисперсный аддукт забивает поры фильтрующего материала, создавая сопротивление и препятствуя циркуляции раствора;

в) через 3—4 ч непрерывного облучения (лампа 10 кВт) раствор приобретает желтую окраску, которая постепенно по мере облучения углубляется. Срок службы раствора ~5 ч. После этого приходится обновлять раствор, для чего необходимо останавливать процесс и регенерировать исходные компоненты.

Ниже обсуждаются основные результаты, полученные при преодолении перечисленных недостатков.

а) *Выбор условий для устранения прилипания кристаллического продукта к стенкам кожуха лампы.*

Известен способ [4], предотвращающий прилипание кристаллического продукта, в частности АБ, заключающийся в предварительном нанесении тонкого слоя прозрачного полимера на стенки чехла лампы. Однако, помимо технологических трудностей нанесения полимера, полученный слой со временем под действием УФ лучей и органических растворителей разлагается и нуждается в возобновлении. Попытка удалить налет механическим трением оказалась безуспешной. Специально сконструированные трехступенчатые щетки, совершающие в ходе процесса поступательные движения вверх и вниз, частично снимали налет, однако через 2—3 ч облучения прилипание все же имело место.

Применение органических растворителей, способных растворять аддукт, нецелесообразно, т. к. скорость реакции падает с разбавлением [1] и, кроме того, в числе нейтральных растворителей только ацетон обладает способностью растворять АБ (~0,5%). Попытка провести реакцию в растворе, содержащем до 30% ацетона, приводит к сильному окрашиванию раствора, а образование АБ полностью подавляется. Причина такого поведения ацетонского раствора при облучении пока нам не ясна. Наши исследования показали, что при выборе оптимальных технологических режимов ведения процесса можно избежать налета и работать с прозрачными стенками.

б) *Подбор оптимальных условий для фильтрации.*

Постоянная циркуляция раствора через фильтр, где выделяется кристаллический продукт, является необходимым условием при создании непрерывного процесса синтеза АБ. В качестве фильтрующего материала хорошо себя зарекомендовал бельтинг. Испытание фильтрующего узла на всасывание и нагнетание насоса показало, что в обоих случаях эксплуатация фильтра невозможна из-за забивания пор фильтрующегося материала. Кроме того, при опорожнении фильтра приходится останавливать процесс.

Принемлемым вариантом, обеспечивающим свободную фильтрацию и простоту в обращении, является фильтрующий узел, приведенный на рис. 2 (поз. 4). Принцип самотека, за счет отсутствия давления, позволяет избежать забивания фильтрующих пор и, кроме того, делает возможным замену фильтрующего патрона в ходе процесса.

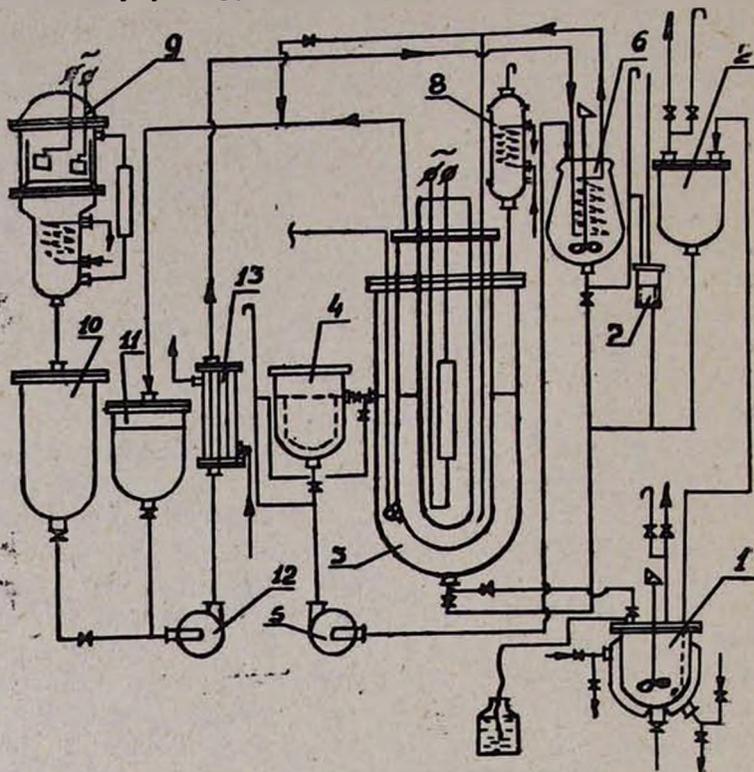


Рис. 2. Технологическая схема пилотной установки фотохимического синтеза аддукта малеинового ангидрида с бензолом: 1 — смеситель, 2 — напорная емкость; 3 — реактор фотохимического синтеза, 4 — фильтр, 5 — насос, 6 — теплообменник со змеевиком и мешалкой, 7 — емкость для растворения малеинового ангидрида, 8 — воздушка-холодильник, 9 — дистиллятор, 10 — приемник для дистиллированной воды, 11 — расходная емкость, 12 — центробежный насос для воды, 13 — теплообменник.

Следует отметить, что сочетание фильтрующего (поз. 4) и охлаждающего (поз. 6) узлов в одном универсальном фильтре-холодильнике кажется нам более перспективным и технологичным.

в) Увеличение срока службы раствора.

Характер побочных соединений, приводящих к окрашиванию при длительной экспозиции раствора, нами не выяснен. Основной задачей было увеличение срока службы раствора, в процессе решения которой установлено: циркуляция раствора через специальную колонку, наполненную различными наполнителями (активированный уголь, КУ-2), не дает положительных результатов; замена всех коммуникаций и узлов пилотной установки стеклом увеличивает срок службы до 10 ч, однако также не решает проблему окончательно; использование тща-

тельно очищенных исходных компонентов (бензол и МА) также не приводит к желаемым результатам.

Как показали дальнейшие исследования, определяющим моментом является чистота сенсibilизатора. Например, применение свежеперегнанного ацетофенона (АФ) или бензофенона (БФ) приводит к увеличению срока службы раствора до 75—80 ч при средней производительности установки 35—40 г/ч в случае БФ и 30—35 г/ч в случае АФ. Из приведенных цифр становится очевидно, что себестоимость АБ в основном определяется энергозатратами и стоимостью сенсibilизатора.

Обсудим отдельно вопросы сенсibilизатора.

Из сопоставления спектров поглощения АФ и БФ [5] видно, что при $\lambda=365$ нм (основная резонансная линия ртутно-кварцевых ламп) коэффициент экстинкции БФ примерно в 20 раз больше, чем у АФ. Это означает, что для создания одинакового поглощения в растворе (как правило, полное поглощение) БФ можно брать в 20 раз меньше АФ. Кроме того, работая с нефилтрованным светом в случае БФ, можно использовать и другие резонансные линии лампы ($\lambda=405, 408$ нм), что выгодно отличает БФ от АФ. Однако очистка и регенерация БФ сложнее ($T_{\text{кип.}}=305^\circ$), чем АФ ($T_{\text{кип.}}=202^\circ$). К тому же цена БФ составляет 19,5 руб/кг, а АФ—3,2 руб/кг.

Вышеизложенное позволяет нам остановить выбор на БФ при наличии регенерации сенсibilизатора. Если по экономическим и технологическим соображениям регенерация компонентов будет невозможна, то целесообразно использовать ацетофенон.

Таким образом, после длительных поисков и испытаний различных вариантов нами осуществлена технологическая схема, приведенная на рис. 2.

Из аппарата 9 дистиллированная вода поступает в емкость 10, откуда центробежным насосом 5 через теплообменник 13, охлаждающийся рассолом, перекачивается в змеевик напорной емкости 6, охлаждает реакционный раствор, поступает во внутреннюю рубашку реактора фотохимического синтеза 3 для охлаждения ртутно-кварцевой лампы и собирается в емкости 11, таким образом совершая циркуляцию в замкнутой системе.

Реакционный бензольный раствор малеинового ангидрида и сенсibilизатора готовится в смесителе 1, снабженном механической мешалкой и рубашкой для подогрева. Из смесителя 1 раствор с помощью вакуума подается в напорный бак 2 (емкость 63 л), откуда самотеком поступает в нижнюю часть реактора 3, который сверху сообщается с фильтром 4, что и определяет постоянный уровень жидкости в реакторе 3. Раствор, проходя через фильтр 4, где мелкодисперсный аддукт, образующийся в ходе реакции, фильтруется, самотеком поступает в поршневый насос 5, откуда перекачивается в напорную емкость 6, снабженную механической мешалкой и змеевиком. Охлажденный реакционный раствор через сифон, обеспечивающий постоянный уровень жидкости в емкости 6, стекает в смеситель 7, предназначенный для обновления раствора малеиновым ангидридом (последний расходуется в ходе реакции) и поступает в нижнюю часть реактора 3.

Таким образом, осуществляется постоянная циркуляция раствора по замкнутой системе, обеспечивающая непрерывность процесса. Расход бензола контролируется по уровню жидкости в реакторе 3, который снабжен обратным холодильником 8, препятствующим уносу бензола с азотом. Подпитка бензола свежими порциями осуществляется через напорный бак 2.

Фильтрующий патрон (поз. 4) опорожняется через каждые 6 ч непрерывной работы установки, при этом циркуляция раствора осуществляется минуя фильтр. Технический АБ, содержащий 96—98% основного вещества, после вакуум-сушки подлежит очистке.

После старения раствора, что определяется визуально по его окраске и торможению процесса, установка опорожняется, промывается чистым ацетоном и заново загружается свежим реакционным раствором. Отработанный раствор перегоняется, бензол регенерируется, кубовый остаток обрабатывается водой. При этом малеиновый ангидрид переходит в нижний—водный слой в виде кислоты, а бензофенон в верхний—бензольный слой, откуда он может быть регенерирован. Водный раствор малеиновой кислоты используется для синтеза фумаровой кислоты [6] на специальной фотохимической установке непрерывного действия, сконструированной нами. Ацетоновый раствор АБ, полученный после промывки установки, перегоняется, ацетон регенерируется, а АБ фильтруется. Кубовые остатки после перегонок БФ, бензола и ацетона сжигаются.

Предлагаемый технологический процесс фотохимического синтеза АБ безотходен и не сопровождается выбросами вредных веществ в атмосферу.

ԲԵՆԶՈՒԼԻ ԵՎ ՄԱԼԵԻՆԱՑԻՆ ԱՆՀԻԴՐԻԴ ԱԴՈՒԿՏԻ ՖՈՏՈՔԵՄԻՍԻԱԿԱՆ ՍԻՆԹԵԶԻ ԱՆԸՆԴՀԱՆ ԵՎ ԱՆԹԱՓՈՆ ՏԵԽՆՈԼՈԳԻԱՆ

Ա. Ա. ՓԱՇԱՅԱՆ և Մ. Ա. ԿԱԶԱՐՅԱՆ

Մշակված է բենզոլի և մալեինային անհիդրիդի ադուկտի ֆոտոքեմիական սինթեզի անընդհատ տեխնոլոգիան: Ֆոտոքեմիական սինթեզի սարքն ունի 90 լիտր աշխատանքային ծավալ, ռեակցիոն լուծույթի մեջ ընկղմված 10 կվատտ հզորությամբ սնդիկակվարցային լամպով ֆոտոքեմիական ռեակտոր և անընդհատ աշխատանքն ապահովող օժանդակ սարքավորումներ:

Քննարկված են ֆոտոքեմիական սինթեզի տեխնոլոգիայի որոշ յուրահատուկ հարցեր:

A CONTINUOUS AND WASTELESS TECHNOLOGY OF THE PHOTOCHEMICAL SYNTHESIS OF THE MALEIC ANHYDRIDE ADDUCT WITH BENZENE

A. A. PASHAYAN and M. A. KAZARIAN

A continuous and wasteless technology of the photochemical synthesis of the maleic anhydride adduct with benzene has been elaborated.

A complete technological scheme of the pilot plant including a load reactor with a total operating volume of 90 liters, equipped with a 10-kw submerging tyre lamp has been proposed. Some specific technological aspects of photochemical processes in general and pertaining to the synthesis of the adduct in particular have been discussed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. 3480538, США—С. А., 1970, vol. 72, p. 31319.
2. Авт. свид. 416344, 1972, СССР—Бюлл. изобр., 1979, № 26.
3. Пашаян А. А., Степанян С. Н., Матевосян Р. О.—Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 7, с. 421.
4. Пат. 3398073 (1968), США—РЖХ, 1970, 21Н244П.
5. Калверт Дж., Питс Дж.—Фотохимия: М., Мир 1968, с. 304.
6. Шенберг А.—Препаративная органическая фотохимия, М., ИЛ, 1969, с. 32.

Армянский химический журнал, т. 39, № 10, стр. 641—645 (1986 г.)

УДК 541.141.

ОЧИСТКА АДДУКТА МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА С БЕНЗОЛОМ

А. А. ПАШАЯН, М. А. КАЗАРЯН, Г. Х. ГАРИБЯН и А. А. АВАНЕСЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 15 I 1986

Разработана методика очистки аддукта малеинового ангидрида с бензолом (АБ) на установке непрерывного действия, позволяющей получить АБ с содержанием основного вещества не менее 99,5%. Производительность установки 50—80 г/ч. Разработаны методы потенциометрического и полярографического анализа АБ. Показано, что при 298 К происходит частичная нейтрализация АБ (одной ангидридной группы). Полная нейтрализация наступает при продолжительном кипячении в спиртовой щелочи. Разработанный полярографический метод позволяет обнаружить до 10^{-3} % малеинового ангидрида в аддукте.

Рис. 2, библи. ссылок 1.

Ранее нами была исследована кинетика реакции фотохимического синтеза аддукта малеинового ангидрида с бензолом (АБ) [1] и разработана непрерывная технология его получения.

Технический аддукт представляет собой светло-желтый порошок, содержащий примеси малеинового ангидрида (МА), малеиновой кислоты (МК), механические включения и полимеры (в сумме до 5%).

Возросшие требования к техническим свойствам термостойких полимеров вводят дополнительные требования к чистоте исходных мономеров. В связи с этим поставлена задача синтезировать АБ с содержанием основного вещества не менее 99,5%.

Очистка аддукта перекристаллизацией невозможна, т. к. растворимость его во всех органических растворителях пренебрежимо мала. Отсутствие растворителей исключает также применение колоночных