

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ГЛИЦИДИЛОВЫХ ЭФИРОВ

М. М. СТЕПАНЯН, В. Д. ВАРДАНЯН, Г. О. ТОРОСЯН, А. А. ЕГОРЕНКОВ,
И. Ю. ЛИТВИНЦЕВ и В. Н. САПУНОВ

Ереванский завод химических реактивов
Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

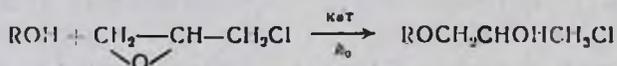
Поступило 22 VIII 1989

Глицидиловые эфиры, как правило, применяются в качестве полупродуктов для органического синтеза и активных растворителей эпоксидных смол. Целью настоящей работы является интенсификация действующих промышленных методов и научное обоснование закономерностей синтеза глицидиловых эфиров. Даны оптимальные условия одно- или двухстадийного синтеза глицидиловых эфиров.

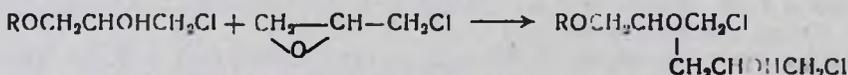
Рис. 1, табл. 1, библиографические ссылки 12.

Глицидиловые эфиры спиртов применяют, как правило, в качестве промежуточных продуктов органического синтеза и активных растворителей эпоксидных смол. В СССР производство глицидиловых эфиров (ГЭ) сосредоточено, в основном, на Ереванском заводе химических реактивов. Возможный ассортимент их достаточно широк, но основу составляют четыре продукта: аллил-, фурфурил-, фенил- и бутилглицидиловые эфиры.

В принципе все методы получения ГЭ можно классифицировать в зависимости от природы применяемых катализаторов (кислотный или щелочной), необходимых для осуществления начальной стадии процесса—взаимодействия эпихлоргидрина со спиртом (оксикалцирование).

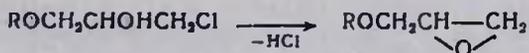


Кроме основной реакции, возможно протекание побочной, приводящей к образованию нежелательных продуктов оксикалцирования с большим молекулярным весом.



Состав образующегося продукта на этой стадии зависит от условий осуществления процесса (температура, продолжительность), начального соотношения спирт:эпихлоргидрин и избирательности применяемого катализатора. Последняя характеризуется отношением констант k_1/k_0 (в общем случае k_1/k_0), т. е. коэффициентом распределения, который при прочих равных условиях зависит только от природы катализатора.

После этого для получения целевого продукта (ГЭ) остается лишь удалить HCl, т. е. осуществить демидрохлорирование.



В качестве дегидрохлорирующего реагента применяют какую-либо щелочь, неизбежно получая в качестве побочного продукта её соль.

Исходя из вышесказанного и в промышленности все процессы получения ГЭ могут быть одно- или двухстадийными. В первом случае, щелочь, являющаяся реагентом дегидрохлорирования, служит и катализатором первой стадии (оксикалцирования), и процесс проводят в одном аппарате [1—4]. Во втором случае, на первой стадии применяют кислотные катализаторы (четырёххлористое олово [5—6], эфират трехфтористого бора [7], серную кислоту [8], перхлорат магния [9] и др.), которые, как правило, более активны и избирательны, чем щелочные. Ректификацией выделяют моноэфир монохлоргидрина глицерина и уже в следующем реакторе проводят его дегидрохлорирование.

Основываясь на имеющихся в литературе данных, носящих во многом заявочный характер, практически невозможно выбрать оптимальный способ получения того или иного ГЭ или, тем более, научно обосновать применение того или иного катализатора.

На практике на ЕрЗХР бутил- и аллилглицидиловые эфиры получают двухстадийным способом с использованием на первой стадии катализа SnCl_4 , а фурфурил- и фенилглицидиловые эфиры—одностадийным способом с применением водного раствора NaOH в качестве катализатора, и реагента дегидрохлорирования.

Основным недостатком существующих методов является низкий выход целевого продукта (в лучшем случае, не превышающий 50—55%), вызванные этим высокие расходные коэффициенты, применение таких токсичных вспомогательных реагентов (для экстракции эфира из водно-органической смеси), как толуол и др.

Целью настоящей работы является интенсификация существующих промышленных методов производства (разработанных, как правило, еще в 70-ые годы) и создание научной основы методов получения ГЭ.

Методика эксперимента

Исходные спирты и эпихлоргидрин, эфират трехфтористого бора и другие катализаторы использовали без дополнительной очистки, сознательно имитируя условия промышленного производства. Количественный анализ продуктов взаимодействия спирта с эпихлоргидрином проводили методом ГЖХ на хроматографе «Хром-5» с пламенно-ионизационным детектором в условиях, аналогичных [10]. Предварительной вакуумной ректификацией выделяли моноэфир монохлоргидрина глицерина и строили соответствующие калибровочные графики. Аналогично поступали для определения концентрации ГЭ.

За скоростью процесса следили по изменению концентрации реагента, находящегося в недостатке, используя ГЖХ (например, в случае одностадийного синтеза фенилглицидилового эфира) или оттитровывая эпихлоргидрин [10].

При проведении дегидрохлорирования отдельно или осуществлении одностадийного синтеза ГЭ после окончания реакции по вышеприведенным методикам определяли состав органической фазы (предварительно показав, что содержание ГЭ в неорганической фазе не превышает 3% от его общего количества).

Результаты и их обсуждение

На первом этапе исследований мы провели сравнение применяемого в настоящее время кислотного катализатора (SnCl_4) с другими, предлагаемыми в различных работах [5–9]. Как нам удалось установить [10], из известных кислотных катализаторов, применение которых безопасно в промышленности (исключили предлагаемый в работе [9] $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, делающий процесс взрывоопасным), лучшим является эфират трехфтористого бора, имеющий максимальный коэффициент распределения. При мольном избытке спирта выше 3,5 оксиалкилирование протекает с селективностью, превышающей 90 мол. % (рис.). При этом концентрация, отвечающая одинаковой эффективности, для эфирата BF_3 на порядок ниже, чем для SnCl_4 , и, хотя стоимость выше в 4 раза, только простая замена катализатора уже дает значительный эффект, зависящий, естественно, от мощности установки.

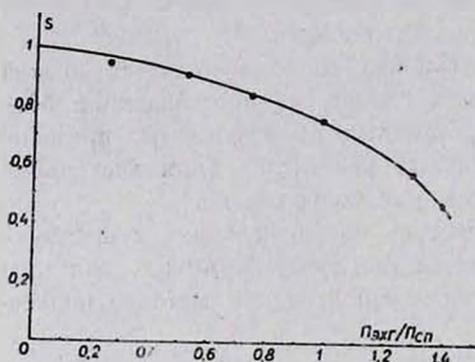


Рис. Зависимость селективности оксиалкилирования от соотношения исходных реагентов: $n_{\text{эпхл}}$ — число молей эпихлоргидрина, $n_{\text{сп}}$ — число молей спирта, S — селективность оксиалкилирования.

Однако при замене аллилового спирта на бутиловый выход целевого продукта оксиалкилирования в аналогичных условиях не превышает 70%, а для фурилового спирта и фенола применение кислотных катализаторов, по-видимому, малоэффективно, т. к. в их присутствии начинают интенсивно протекать параллельные реакции образования побочных продуктов уплотнения. Так, в случае даже небольшого избытка фурилового спирта внесение кислотного катализатора в количестве $1 \cdot 10^{-3}$ мол/л и выше приводит к сильному потемнению раствора с образованием в дальнейшем малорастворимых полимерных продуктов.

На следующем этапе нами был рассмотрен одностадийный метод синтеза ГЭ. Варьируемыми параметрами в данном случае являлись природа, количество и состав вносимой щелочи (NaOH , KOH , смесь их с бикарбонатами, введение в виде порошка, водного раствора раз-

личных концентраций и т. п.), а также природа и количество добавок, в качестве которых применяли различные катализаторы межфазного переноса.

Согласно полученным данным, наиболее эффективными оказались два варианта одностадийного метода.

а) Осуществление процесса в избытке эпихлоргидрина с помощью 50% водного раствора щелочи, активированного добавками карбоната и в присутствии катамина АБ (0,1—0,3 мол. % по отношению к спирту) [11]. Процесс желательнее проводить, применяя дробную подачу раствора гидроксида натрия или калия к смеси остальных реагентов при температуре не выше 70°. Соблюдение этих условий позволяет получать стабильный выход ГЭ (аллилового, фурилового, фенилового) на уровне 85% и выше (табл.). Необходимым условием является достаточная скорость перемешивания, препятствующая образованию корки соли на стенках реактора и местных перегревов. Для отдельных эфиров после окончания реакции с целью расслаивания реакционной массы требуется добавление дополнительного количества воды.

Таблица

Количество реагентов, г							Выход глицидилового эфира	
фенол	фуриловый спирт	аллиловый спирт	эпихлоргидрин	NaOH	KOH	K ₂ CO ₃	г	%
—	34,3	—	129,5	17,5	—	12,0	45,8	85,0
—	34,3	—	129,5	17,5	—	19,3	49,9	92,5
—	—	17,4	138,9	15,0	—	16,5	31,8	93,1
—	—	17,4	138,9	—	24,5	16,5	28,5	83,2
25,0	—	—	98,4	11,7	—	14,7	38,6	96,7
25,0	—	—	24,6	11,7	—	14,7	35,1	88,0

б) Реакцию проводят с сухой щелочью в присутствии катамина АБ с обязательной добавкой воды для расслаивания реакционной смеси. В этом случае можно значительно уменьшить количество вносимого катамина АБ, что положительно сказывается на качестве продукта. При применении сухой щелочи ещё большее значение приобретает гидродинамический режим в реакторе смешения. Выход целевых продуктов (фенил, фурил [12], аллилглицидиловых эфиров), как правило, находился на уровне 90% и выше.

Однако в обоих случаях (одностадийный метод) выход бутилглицидилового эфира не превышал 60%. Попытки оптимизировать условия его получения двухстадийным методом позволили повысить этот показатель лишь на 3—4%.

Отдельно была исследована стадия дегидрохлорирования моноэфиров монохлоргидрина глицерина. Как оказалось, природа спирта практически не влияет на показатели процесса. Применение катализаторов межфазного переноса позволяет поднять выход ГЭ на 8—11%, т. е. при полной конверсии обеспечить селективность на уровне 90%

и выше. Выбор катализатора межфазного переноса определяется, прежде всего, экономическими критериями, которые гораздо более значимы, чем влияние его природы.

Таким образом, анализ совокупности известных литературных данных и реальных показателей промышленных процессов позволили установить следующее. 1) Принципиально возможно создание гибкого технологического модуля, позволяющего осуществлять получение ГЭ ненасыщенных спиртов с выходом на уровне 90%. Для этого, прежде всего, необходимо использование реакторов смешения, оборудованных эффективными турбинными мешалками. При этом удельная вносимая мощность должна быть не менее 2,4 *ватт/л*. Так как этот показатель практически трудно достижим для реакторов большой мощности, в этом случае целесообразно применение двухстадийного способа (только для аллил- и бутилглицидиловых эфиров), при котором гомогенный катализ эфиром трехфтористого бора возможно проводить в стандартных реакторах, оборудованных якорными мешалками. После двух стадий выход продукта (аллилглицидилового эфира) в балансовых опытах всегда превышал 75%. 2) С минимальными технологическими изменениями возможно увеличение выхода (на 20—30%) всех ГЭ (кроме бутилглицидилового), исключая применение толуола для их экстракции из водного слоя. Возникающие при этом потери ГЭ в 2—3% при возросшем выходе не перекрывают эффект, появляющийся при исключении толуола из всех операций.

Таким образом, для создания более полной научной базы методов получения ГЭ необходимо иметь качественные характеристики влияния природы спирта на показатели процесса, что, по-видимому, позволит найти причины низкого выхода бутилглицидилового эфира.

ԳԼԻՑԻԴԻԼ ԵՔՆԵՐՆԵՐԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿՆԵՐ

Մ. Մ. ՍՏԵՓԱՆԻԱՆ, Վ. Դ. ՎԱՐԴԱՆԻԱՆ, Գ. Հ. ԹՈՐՈՍԻԱՆ, Ա. Ա. ԵԳՈՐԵՆԿՈՎ,
Ի. ՅԱ. ԼԻՏՎԻՆՏՅԵՎ և Վ. Ն. ՍԱՊՈՒՆՈՎ

Գլիցիդիլ եթերները, որպես կանոն, կիրառվում են որպես օրգանական սինթեզի միջանկյալ արգասիքներ և էպօքսիդային խեժերի ակտիվ լուծիչներ: Ներկա աշխատանքի նպատակն է գործող արդյունաբերական մեթոդների ինտենսիֆիկացումը և գլիցիդային եթերների ստացման օրինաչափությունների գիտական հիմնավորումը: Ցույց են տրված պայմանները գլիցիդային եթերների սինթեզման համար՝ մեկ կամ երկու ստադիաներով:

THE METHODS OF PREPARATION OF GLYCIDYL ETHERS

M. M. STEPANIAN, V. D. VARDANIAN, G. H. TOROSSIAN,
A. A. EGORENKOV, I. Yu. LITVINTSEV and V. N. SAPOUNOV

Glycidyl ethers generally are used as the active solvents for epoxy resins, they can be also useful in organic synthesis. The objective of the present paper is the raising the rate of the functioning industrial methods and the scientific substantiation of the regularities of glycidyl ethers synthesis.

The optimum conditions for one- and two-step synthesis of glycidylethers have been given.

ЛИТЕРАТУРА

1. Заявка 54-141710 (1979), Япония/Судзуки Акио, Хоясэ Иосио, Танака Ватару—РЖХ, 1980, № 18, Н30П.
2. Заявка 60-126277 (1985), Япония/Каваками Харухико, Ватанабэ Сумисукэ, Такуда Такиёси, Судзэки Юко—РЖХ, 1986, № 13, Н30П.
3. Пат. 128141 (1985), ПНР/Pferster Werner, Klerszniccki Tadeusz, Szeja Wieslaw—РЖХ, 1986, № 14, Н33П.
4. Авт. свид. 578312, СССР/Сорокин В. Т., Дараган А. Н., Косолап Г. И.—Бюлл. изобр., 1977, № 40.
5. Морлян Н. М., Мурадян А. Г., Киракосян Д. Е.—Методы получения хим. реактивов и препаратов. М., Химия, 1971, вып. 23, с. 33;
6. Технологический регламент производства аллилглицидилового эфира на ЕрЗХР, 1988, с. 7.
7. Заявка 61-178974 (1986), Япония/Мидзумото Сэйдзи, Хоригава Такэси—РЖХ, 1987, № 15, Н30П.
8. Ржаницина Н. М., Полковникова А. Г., Маркина Н. Г., Крамер А. Я., Колчин И. К.—Хим. пром., 1973, № 12, с. 893.
9. Авт. свид. 658132 (1979), СССР/Конов В. В., Кукарникови Р. Л.—РЖХ, 1979, № 22, Н31П.
10. Степанян М. М., Вардамян В. Д., Гуськов А. К., Егоренков А. А., Литвинцев И. Ю., Румянцева Ю. Г., Торосян Г. О.—Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 6, с. 410.
11. Авт. свид. 1621462 (1990), СССР/Степанян М. М., Вардамян В. Д., Литвинцев И. Ю., Сапунов В. Н., Егоренков А. А., Румянцев Ю. Г., Торосян Г. О., Хачатрян В. Т., Денисенков В. С.—Бюлл. изобр., 1991, № 2.
12. Авт. свид. 1618746 (1990), СССР/Егоренков А. А., Румянцева Ю. Г., Литвинцев И. Ю., Сапунов В. Н., Вардамян В. Д., Степанян М. М., Хачатрян В. Т., Артемьев В. С., Торосян Г. О.—Бюлл. изобр., 1991, № 1.

Армянский химический журнал, т. 44, № 3, стр. 183—186 (1991 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.127:542.941.4:546.281

ЛЕГИРОВАНИЕ ПАРАМИ ФОСФОРА ПРИ ОСАЖДЕНИИ АМОРФНОГО КРЕМНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

А. К. АПОЯН, Г. А. АРУТЮНЯН, В. М. БЕЙБУТЯН,
А. Г. ГАСПАРЯН и Г. Р. ОГАНЕСЯН

Институт химической физики АН Армении, Ереван

Поступило 12 V 1989

Общепринятым способом легирования пленок аморфного кремния (α -Si:H) с целью получения полупроводникового слоя с п-типом проводимости является введение в реакционную смесь добавок фосфина [1—3]. В настоящей работе поставлена задача разработать метод осаждения пленок (α -Si:H) с помощью белого фосфора, который имеет давление паров, достаточное для легирования пленок, в широ-