

1. М. Б. Ордян, Л. Г. Рашидян, Г. Б. Айвазян, А. А. Акопян, Промышленность Армении, № 8, 72 (1978).
2. М. Б. Ордян, Л. Г. Рашидян, Г. Б. Айвазян, А. А. Акопян, А. Г. Оганджян, Н. А. Аванесян, Арм. хим. ж., 31, 763 (1978).
3. А. Г. Гальченко, Н. А. Халтуринский, Ал. Ал. Берлин, ВМС, А22, 16 (1980).

Армянский химический журнал т. 36, № 5, стр. 335—340 (1983 г.)

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 547.371 : 66.06

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА МОНОВИНИЛОВОГО ЭФИРА ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

В. Е. БАДАЛЯН, А. Л. МКРТЧЯН, С. С. ХАЧАТРЯН,
Д. Г. ДОЛУНЦ и Г. Г. АРАКЕЛОВ

Ереванское отделение ОНПО «Пластполимер»

Поступило 20 V 1982

На лабораторной и пилотной установках исследован процесс синтеза моновинилового эфира диэтиленгликоля. Определены оптимальные параметры процесса, тип и концентрация катализатора, позволяющие значительно увеличить селективность.

Рис. 4, табл. 3, библиограф. ссылки 11.

Моновиниловый эфир диэтиленгликоля (МВЭДЭГ) может найти широкое применение для синтеза сополимеров, обладающих интересными свойствами.

В настоящее время имеется ряд работ [1—11] по синтезу МВЭДЭГ. Во всех этих работах при синтезе, кроме целевого продукта, получают следующие побочные продукты: ацетальдегид до 0,2%, 2-метил-1,3-диоксалан до 0,2%, моновиниловый эфир этиленгликоля (МВЭЭГ) до 1,5%, воду до 2,5% и дивиниловый эфир диэтиленгликоля (ДВЭДЭГ) до 22%. Общим недостатком описанных способов получения МВЭДЭГ является достаточно высокое содержание побочного продукта—ДВЭДЭГ, что приводит к перерасходу сырья.

Целью настоящей работы явилось исследование процесса синтеза МВЭДЭГ для подбора оптимальных условий, типа и концентрации катализатора, позволяющих уменьшить содержание побочных продуктов и повысить селективность процесса.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Процесс синтеза МВЭДЭГ был исследован на лабораторной и пилотной установках. Лабораторная установка (рис. 1) представляет собой реактор барботажного типа диаметром 50 мм и высотой 250 мм. Реактор сверху был снабжен расширителем для сепарации капель жидкости и имел внизу барботер для подачи ацетилена. Необходимая температура в реакторе поддерживалась при помощи обогревательной элект-

трической спирали. Продукты реакции уносились потоком подаваемого ацетилена и после конденсации в водяном и рассольном холодильниках стекали в сборник сырца. Подачей свежего диэтиленгликоля (ДЭГ) в реакторе поддерживался постоянный уровень. Продукты реакции анализировались методом ГЖХ на хроматографе ЛХМ-7А с программированием температуры.

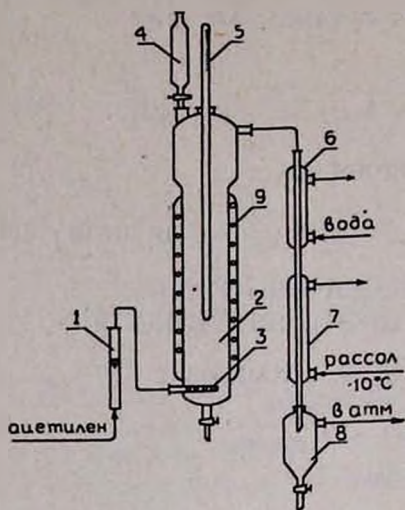


Рис. 1. Лабораторная установка синтеза МВЭДЭГ: 1 — ротаметр, 2 — реактор, 3 — барботер, 4 — дозатор ДЭГ, 5 — термометр, 6 — водяной холодильник, 7 — рассольный холодильник, 8 — сборник сырца, 9 — нагревательная спираль.

В качестве сырья использовали технический ДЭГ и смешанный карбидно-пиролизный ацетилен по ТУ 6—05—041—466—73.

Процесс синтеза МВЭДЭГ исследовался на щелочных катализаторах — едком кали и едком натре при 160—180° и объемной скорости подачи ацетилена 400—800 л/л кат. р-ра·ч. Концентрация щелочи в ДЭГ варьировалась в пределах 5,0—10 вес. %.

Результаты лабораторных опытов с применением в качестве катализатора едкого кали приведены в табл. 1, из которой видно, что при винилировании ДЭГ, кроме целевого продукта — МВЭДЭГ, образуется также ряд побочных продуктов, а именно: ацетальдегид, 2-метил-1,3-диоксалан, МВЭЭГ и ДВЭДЭГ.

Основным побочным продуктом является ДВЭДЭГ, содержание которого зависит от условий проведения процесса и колеблется в пределах 13,6—55,9 вес. %. Высокий съем МВЭДЭГ до 184 г/л кат. р-ра·ч наблюдается при концентрации КОН 10%, температуре 180° и объемной скорости подачи ацетилена 600 л/л кат. р-ра·ч. При этом содержание ДВЭДЭГ в эфире-сырце составляет более 19 вес. %.

Увеличить концентрацию КОН выше 10% не удалось из-за ограниченной растворимости.

При определении оптимальной объемной скорости подачи ацетилена выяснилось, что с увеличением до 600 л/л кат. р-ра·ч происходит сильный унос ДЭГ и снижение концентрации МВЭДЭГ в сырце.

Из приведенных данных видно, что при применении в качестве катализатора едкого кали оптимальными условиями синтеза МВЭДЭГ являются: температура 180°, объемная скорость подачи ацетилена 500—600 л/л кат. р-ра·ч и концентрация катализатора 8÷10 масс. %.

Хотя в этих условиях достигается максимальный съем МВЭДЭГ (184 г/л кат. раст.·ч), однако селективность процесса низкая — порядка 73%. Результаты опытов с применением едкого натра приведены в табл. 2. Из-за ограниченной растворимости применялся 5—7% раствор едкого натра в ДЭГ.

Таблица 1

Синтез МВЭДЭГ на КОН

Содержание катализатора, вес. %	Температура, °С	Скорость подачи ацетилена, л/л	Съем эфира, г/л кат. р-ра-ч	Состав эфира-сырца, вес. %						
				ацеталь-дегид	2-метил-1,3-диоксалан	МВЭГ	ДВЭДЭГ	МВЭДЭГ	ДЭГ	вода
7,5	160	400	44	0,14	0,05	0,87	44,22	52,60	0,79	1,27
		500	56	0,26	0,04	0,44	27,68	61,11	9,27	1,20
		600	70	0,30	0,03	0,31	15,75	70,38	12,18	1,15
	170	400	56	0,24	0,07	0,95	39,4	54,13	3,41	1,70
		500	80,6	0,40	0,06	0,91	18,39	62,27	14,6	0,77
		600	121,8	0,52	0,05	0,27	13,61	68,76	16,23	0,96
	180	400	114,2	0,30	0,23	1,28	28,09	63,47	6,43	1,20
		500	156,0	0,50	0,19	0,94	24,29	65,33	7,87	0,88
		600	180,0	0,55	0,11	0,52	18,78	67,87	11,67	0,90
10	160	400	37,0	0,18	0,21	1,56	55,89	40,90	1,75	1,82
		500	50,0	0,28	0,15	0,67	40,90	50,00	6,75	1,25
		600	74,0	0,32	0,07	0,25	21,26	68,21	9,32	0,97
	170	400	72,0	0,25	0,25	1,79	38,25	55,30	3,81	1,35
		500	104,2	0,45	0,20	1,11	35,29	58,45	13,35	1,15
		600	130,0	0,70	0,18	0,90	17,31	64,72	16,78	0,80
	180	400	144,0	0,37	0,29	2,10	32,50	60,0	3,32	1,41
		500	170,0	0,60	0,24	1,70	29,17	60,75	6,22	1,32
		600	184,0	0,80	0,20	1,32	19,13	62,15	15,5	0,90

Таблица 2

Синтез МВЭДЭГ на NaOH

Содержание катализатора, вес. %	Температура, °С	Скорость подачи ацетилена, л/л	Съем эфира, г/л кат. р-ра-ч	Состав эфира-сырца, вес. %						
				ацеталь-дегид	2-метил-1,3-диоксалан	вода	МВЭГ	ДВЭДЭГ	МВЭДЭГ	ДЭГ
5,0	170	500	95	0,25	0,10	0,62	1,24	15,84	68,74	13,21
		600	100	0,27	0,09	0,57	1,14	14,24	70,34	13,35
		800	120	0,29	0,08	0,39	1,08	13,00	70,50	14,66
	180	500	105	0,30	0,08	1,22	1,06	14,80	70,85	12,49
		600	120	0,32	0,06	0,54	0,72	7,58	72,92	17,86
		800	130	0,37	0,05	0,47	0,63	5,30	67,09	26,09
7,5	170	500	97	0,27	0,20	1,0	1,50	15,0	68,0	13,53
		600	102	0,28	0,16	0,82	1,20	13,1	70,52	13,92
		800	125	0,30	0,11	0,70	0,95	12,5	70,60	14,84
	180	500	106	0,33	0,10	1,30	1,20	14,5	69,80	13,73
		600	124	0,37	0,07	0,60	0,80	7,80	70,5	19,86
		800	135	0,42	0,04	0,50	0,68	0,50	66,42	26,44

Из табл. 2 видно, что содержание побочного продукта в этом сырце значительно ниже и в оптимальных условиях составляет 5,5% против 19% на едком кали.

Несмотря на то, что съем МВЭДЭГ на катализаторе NaOH несколько ниже (на 45—50 г/л кат. р-ра-ч), чем на КОН, селективность про-

цесса достаточно высокая—90%. Кроме того, низкое содержание ДВЭДЭГ в сырье облегчает процесс выделения МВЭДЭГ из реакционной массы.

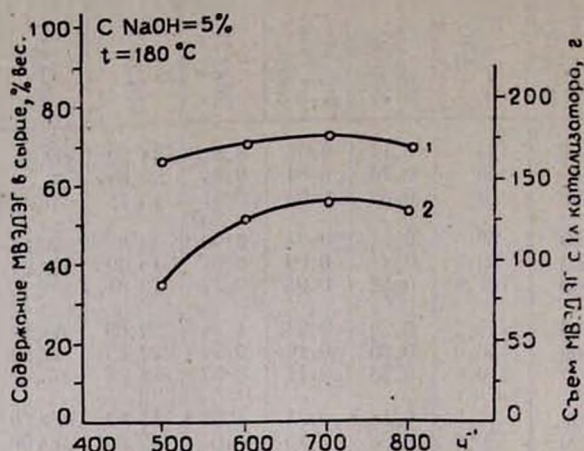


Рис. 2. 1 — зависимость содержания МВЭДЭГ в сырье от скорости подачи ацетилена, 2 — зависимость съема МВЭДЭГ с литра каталитического раствора от скорости подачи ацетилена.

С целью определения оптимальных параметров синтеза МВЭДЭГ на едком натре было изучено влияние объемной скорости подачи ацетилена на выход и съем МВЭДЭГ при концентрации NaOH 5 вес. % и температуре синтеза 180° (рис. 2). Как видно из рис. 2, с увеличением объемной скорости подачи ацетилена от 500 до 800 ч^{-1} содержание МВЭДЭГ в сырье и съем его растут (71% и 137 г/л кат. р-ра·ч) до скорости 700 ч^{-1} , достигая максимума, затем происходит их постепенное снижение до 67% и 130 г/л кат. р-ра·ч за счет сокращения времени контакта.

Повышение температуры процесса от 160 до 180° приводит к увеличению содержания МВЭДЭГ в сырье от 52 до 71 масс. %, а съем его — от 27 до 118 г/л кат. р-ра·ч. (рис. 3). Дальнейшее повышение температуры приводит к уносу ДЭГ и снижению выходов МВЭДЭГ.

Из приведенных данных можно сделать вывод, что при винилировании ДЭГ на едком натре оптимальными условиями процесса являются: температура синтеза 180° , объемная скорость подачи ацетилена 700 ч^{-1} и концентрация катализатора 5 вес. %.

Полученные лабораторные данные с NaOH были уточнены на пилотной установке, принципиальная технологическая схема которой приведена на рис. 4, а результаты опытов в табл. 3.

ДЭГ из бочки 1 насосом 2 подавался в напорный мерник 4 и в сборник 3 для приготовления катализаторного раствора щелочи. Раствор щелочи необходимой концентрации готовился при работающей мешалке и температуре 80° . В реактор 5 объемом 5 л загружался катализаторный раствор щелочи и через него пропусклся циркулирующий ацетилен при помощи газодувки 9, на всасывание которого непрерывно подавался свежий ацетилен.

Graph showing the dependence of the concentration of NaOH ($C_{NaOH} = 5\%$) and the rate of polymerization (V_{p, H_2}) on temperature ($T, ^\circ C$). The left y-axis represents the concentration of NaOH in g/l (0 to 100), and the right y-axis represents the rate of polymerization in g/l (0 to 200). The x-axis represents temperature in $^\circ C$ (160 to 190). Two curves are shown: the upper curve represents the concentration of NaOH, and the lower curve represents the rate of polymerization. Both curves show a maximum around 180°C.

$T, ^\circ C$	$C_{NaOH}, g/l$	$V_{p, H_2}, g/l$
160	50	10
170	65	40
180	70	100
190	65	80

Парогазовая смесь из реактора поступала в водяной 6 и рассольный 7 конденсаторы. Полученный конденсат МВЭДЭГ-сырца из конденсаторов собирался в сборник 8. По мере падения активности катализатора периодически часть отработанного катализатора сливалась в сборник 10, а взамен добавлялся свежий катализаторный раствор.

Винилирование ДЭГ на пилотной установке (180°, 0,2 атм, объем катализаторного раствора 5 л)

339

Из табл. 3 видно что увеличение концентрации катализатора от 5 до 7% не приводит к увеличению съема МВЭДЭГ. Максимальный съем более 146 г/л кат. р-ра-и достигается при концентрации NaOH 5% и объемной скорости подачи ацетилен 700 ч⁻¹, причем выход основного побочного продукта достаточно низкий и составляет 5,4 вес. %.

Таким образом, результаты, полученные на пилотной установке, идентичны лабораторным.

ԴԻԷԹԻԼԵՆԳԼԻԿՈԼԻ ՄՈՆՈՎԻՆԻԼ ԵԹԵՐԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Վ. Ե. ԲԱԴԱԼԻԱՆ, Ա. Լ. ՄԿՐՏՉԻԱՆ, Ս. Ս. ԽԱՉԱՏՐԻԱՆ, Դ. Գ. ԴՈԼՈՒՆՏ
Լ Գ. Գ. ԱՌԱՔԵԼՈՎ

Լաբորատոր և թուղթային սարքավորումների վրա հետազոտվել է դիէթիլենգլիկոլի մոնովինիլ եթերի ստացման պրոցեսը:

Որոշվել են դիէթիլենգլիկոլի մոնովինիլ եթերի ստացման օպտիմալ պայմանները, կատալիզատորը և նրա տեղոսը, որոնք հնարավոր դարձրին բավականին բարձրացնել պրոցեսի ընտրողականությունը:

A STUDY OF DIETHYLENE GLYCOL MONOVINYL ETHER SYNTHESIS

V. E. BADALIAN, A. L. MKRTCHIAN, S. S. KHACHATRIAN,
D. G. DOLOUNTS and G. G. ARAKELOV

The synthesis of diethylene glycol monovinyl ether has been investigated under laboratory conditions and on a pilot plant. The optimum kinetic parameters of the synthesis, the type and amount of the catalyst, permitting to increase considerably the selectivity of the process, have been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд. АН СССР, М., 1952.
2. А. С. Азовин, Р. Д. Якубов, Б. А. Трофимов, М. Ф. Шостаковский, Химия ацетилена, Изд. «Наука», М., 1968, стр. 457.
3. Р. Д. Якубов, Г. А. Щитов, И. Н. Азербасов, А. С. Атавин, Химия ацетилена и технология карбида кальция, Изд. «Казахстан», Алма-Ата, 1972, стр. 261.
4. С. М. Максимов, Р. Д. Якубов, Е. В. Филиппинская, Изв. АН Каз. ССР, сер. хим., № 6, Алма-Ата, 1972, стр. 64.
5. Авт. свид. СССР № 413006 (1974), Бюлл. изобр. № 1 (1975).
6. Англ. пат. № 1035396, 1966.
7. Пат. США № 2969395, 1961.
8. Англ. пат. № 773331, 1957.
9. Фр. пат. № 1384398, 1965.
10. R. Zimmerman, G. Jones, W. Nummy and Eng. Chem., 1963, v. 2, p. 296.
11. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 1971, v. 14.