

www.mnvnauka.ru

График выхода: ежемесячно

ISNN 2500-3356

Языки: русский

Учредитель: ООО «Вектор науки» г. Стерлитамак, Российская Федерация

Редакционная коллегия:

Кулаков Петр Алексеевич - к.т.н.

(Уфимский государственный авиационный технический университет)

Дорофеев Андрей Викторович — доктор пед. наук, профессор

(Башкирский государственный университет)

Шишкина Анна Федоровна - к.т.н.

(Уфимский государственный авиационный технический университет)

Афанасенко Виталий Геннадьевич - к.т.н., доцент

(Уфимский государственный нефтяной технический университет)

Электронный журнал для аспирантов, магистров, студентов и молодых преподавателей. Публикует обзорные и теоретические статьи и краткие сообщения, отражающие современные достижения естественных и гуманитарных наук, научные обзоры, а также статьи проблемного и научно-практического характера, научные студенческие работы. Основные направления журнала «Молодежный научный вестник»: Физико-математические науки, Технические науки, Экономические науки, Философские науки, Педагогические науки, Социологические науки.

Редакция электронного научно-практического журнала «Молодежный вестник науки»: E-mail: vector_nauki@mail.ru

www.mnvnauka.ru

| TITHO | 00 T | STATES | T A TITATE |
|--------|------------|----------|------------|
| מוועם | സ്ഥ | , K N H, | НАУКИ |
| WILLIA | $CO\Psi V$ | | |

| | ФИЛОСОФСКИЕ НАУКИ | | | | |
|---------------------|---|-----|--|--|--|
| 29 | НРАВСТВЕННЫЕ АСПЕКТЫ ЭВТАНАЗИИ (Рогачев С.С., Вязовкина Е.С.) | 182 | | | |
| | ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ | | | | |
| 30 | ВЛИЯНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ НА СИНТЕЗ ДИОКТИЛТЕРЕФТАЛАТА (Степанова Л.Ю., Абдрашитов Я.М., Зиганшина А.В., Иванов А.Н.) | 186 | | | |
| 31 | ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА ЭПИХЛОРГИДРИНА ИЗ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ (Хабибуллина К.А., Файзуллина Н.Р., Иванов А.Н.) | 190 | | | |
| 32 | ИСТОРИЯ СОЗДАНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА (Хамзин И.Р., Иванов А.Н., Сайтмуратов П.С., Галиева О.М.) | 195 | | | |
| ЭКОНОМИЧЕСКИЕ НАУКИ | | | | | |
| 33 | СТРАТЕГИЧЕСКИЙ МЕНЕДЖМЕТ В УПРАВЛЕНИИ ПРЕДПРИЯТИЕМ (Агеев А.И., Новиков А.С., Косьмина Е.И.) | 199 | | | |
| 34 | БЮДЖЕТНЫЙ ПРОЦЕСС МУНИЦИПАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ ГОРОД СУДЖА КУРСКОЙ ОБЛАСТИ (Антонов А.Н., Склянникова И.А., Чеглакова А.А.) | 203 | | | |
| 35 | КРЕДИТОВАНИЕ КАК СТИМУЛЯТОР РОСТА ЭКОНОМИКИ (Антонов А.Н., Склянникова И.А., Чеглакова А.А., Родина Н.А., Дмитрук Т.И.) | 207 | | | |
| 36 | АНАЛИЗ ВНЕШНЕЙ И ВНУТРЕННЕЙ СРЕДЫ ОРГАНИЗАЦИИ (НА ПРИМЕРЕ ЗАО «ПЕНЗЕНСКАЯ КОНДИТЕРСКАЯ ФАБРИКА») (Башкирова Ю.Н., Макарова Л.В., Тарасов Р.В.) | 212 | | | |
| 37 | К ВОПРОСУ О ФАКТОРНОЙ ИНТЕРПРЕТАЦИИ ЭКОНОМИЧЕСКОГО УСТАРЕВАНИЯ ДВИЖИМОГО ИМУЩЕСТВА <i>(Белухин В.В., Колесова Е.А.)</i> | 218 | | | |
| 38 | ФОРМИРОВАНИЕ МЕТОДОЛОГИЧЕСКОЙ ОСНОВЫ РАЗВИТИЯ И ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА УСЛУГ В СФЕРЕ ГОСТИНИЧНОГО СЕРВИСА (Глущенко В.В., Глущенко И.И., Горбова А.Д., Крылов В.В., Марков Я.И., Никулина М.Р., Самуленков Н.С.) | 226 | | | |
| 39 | КРИЗИСОЛОГИЯ ФИРМЫ И АНТИКРИЗИСНОЕ УПРАВЛЕНИЕ ОРГАНИЗАЦИЕЙ НА ОСНОВЕ ТЕОРИИ БЕРЕЖЛИВОГО ПРОИЗВОДСТВА (Глущенко В.В., Глущенко И.И., Винницкий А.А., Сайтбатталова Э.Р., Якименко В.В.) | 246 | | | |
| 40 | ОСНОВНЫЕ АСПЕКТЫ ИНВЕСТИЦИОННОГО ПРОЦЕССА В ТОРГОВЛЕ (Дернова $A.Ю.$) | 266 | | | |
| 41 | МОТИВАЦИЯ И СТИМУЛИРОВАНИЕ СОТРУДНИКОВ С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТЫ <i>(Зуева А.П., Тихомирова А.Н.)</i> | 271 | | | |
| 42 | СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СИСТЕМЫ МОТИВАЦИИ ГОСУДАРСТВЕННЫХ ГРАЖДАНСКИХ СЛУЖАЩИХ <i>(Мамедова Э.З., Бавина Л.Г.)</i> | 275 | | | |
| 43 | АГРОПРОМЫШЛЕННЫЙ КОМПЛЕКС РОССИИ КАК СТРАТЕГИЧЕСКИЙ ИСТОЧНИК РЕСУРСОВ ДЛЯ БИОТОПЛИВНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ (Никитин А.В.) | 281 | | | |
| 44 | ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ КАК ФАКТОР СТРАТЕГИЧЕСКОГО УПРАВЛЕНИЯ В АГРОПРОМЫШЛЕННОМ КОМПЛЕКСЕ (Никитин А.В.) | 287 | | | |

УДК 621.383.51

ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА ЭПИХЛОРГИДРИНА ИЗ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ Хабибуллина К.А., Файзуллина Н.Р., Иванов А.Н.

ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет», филиал в г. Стерлитамаке E-mail: Tina zil@mail.ru

В работе поднимается вопрос поиска альтернативной технологии получения эпихлоргидрина с использованием в качестве исходного сырья акриловой кислоты. Предлагаемое решение состоит в нескольких последовательных технологических стадий, включающих получение аллилового спирта и β-дихлоргидрина глицерина в качестве промежуточных продуктов. Первая стадия представляет собой селективное гидрирование акриловой кислоты. Далее предлагается использовать присоединительное галогенирование, а затем – дегидрогалогенирование с образованием эпихлоргидрина. Рассматриваются основные вопросы реализации каждого из приведенных этапов в отдельности и в целом. Описанная технологическая цепочка позволит получать конечный продукт с меньшими энергозатратами, снизить себестоимость и повысить экологичность производства эпихлоргидрина.

Ключевые слова: эпихлоргидрин, акриловая кислота, аллиловый спирт, β-дихлоргидрин глицерина, гидрирование, галогенирование, дегидрогалогенирование.

TECHNOLOGY OF SYNTHESIS OF EPICHLOROHYDRIN OF ACRYLIC ACID Khabibullina K.A., Fayzullina N.R., Ivanov A.N.

The paper brings up the question of new technology for obtaining epichlorohydrin, using as a starting raw material of acrylic acid. The proposed solution consists of few successive technological stages, including allyl alcohol and β -dichlorohydrin glycerin as the intermediate compounds. The first step is a selective hydrogenation of acrylic acid. It is further proposed to use the lashing halogenation, and then -dehydrohalogenation to produce epichlorohydrin. The paper discusses the main implementation issues each of the stages individually and as a whole. The described process chain allows to obtain a final product with less energy consumption, reduce the cost and increase the sustainability of production of epichlorohydrin.

Keywords: epichlorohydrin, acrylic acid, allyl alcohol, β -dichlorohydrin glycerin, hydrogenation, halogenation, dehydrohalogenation.

Введение

Среди наиболее широко распространенных соединений, находящих свое применение в тонком органическом синтезе, можно выделить эпихлоргидрин, который применяется в процессах получения таких крупнотоннажных продуктов, как производство клеевых композиций, основ лаков,

красок, эпоксидных смол, а также других синтетических полимеров, каучуков и волокон. Такой широкий спектр применения эпихлоргидрина обусловлен высокой реакционной способностью данного соединения, которая обеспечивается наличием эпоксигруппы и активного атома хлора [8].

Из известных способов получения эпихлоргидрина промышленного масштаба достигли два: синтез из глицерина с образованием промежуточных соединений – дихлоргидринов глицерина, и из пропилена с промежуточным образованием аллилхлорида [2, 4]. Оба способа характеризуются невысокой селективностью с выходом побочных хлорированных углеводородов фракции С₃ и большими количествами сильнозагрязненных сточных вод.

В связи с устареванием существующих технологий получения эпихлоргидрина встает вопрос о поиске и внедрении более совершенных технологий его синтеза, которые удовлетворяют техническим и экологическим требованиям, а также обладают низкой энерго- и ресурсоемкостью, сочетая при этом доступную сырьевую базу и снижение себестоимости конечного продукта.

На сегодняшний день следует уделить внимание вопросу получения эпихлоргидрина из акриловой кислоты, которая является широкодоступным продуктом химического синтеза [7]. Разработка данной технологии позволит получать эпихлоргидрин из доступного и относительно дешёвого сырья с достаточно простым технологическим оформлением процесса. Внедрение новой технологии синтеза является актуальной задачей химической промышленности в связи с увеличением спроса на рынке на эпихлоргидрин и его производные.

Производство эпихлоргидрина из акриловой кислоты в целом можно разделить на следующие стадии:

- 1. Селективное гидрирование акриловой кислоты до аллилового спирта.
- 2. Присоединительное хлорирование аллилового спирта до β-дихлоргидрина глицерина.
- 3. Дегидрохлорирование β-дихлоргидрина глицерина раствором гашёной извести с образованием эпихлоргидрина.

Стадия селективного гидрирования

Процесс прямого селективного гидрирования акриловой кислоты сопряжён с некоторыми трудностями. Так, газофазное гидрирование протекает в области высоких давлений и температур, и требует использования специальных дорогостоящих катализаторов [6, 9]. Жидкофазное гидрирование акриловой кислоты протекает в среде раствора соляной кислоты и этилового спирта с добавлением в качестве катализатора хлорида палладия (II).

$$H_2C$$
 = CH - CH_2 - $CH_$

Однако данный процесс не отличается высокой селективностью, в связи с тем, что наряду с восстановлением карбоксильной группы, происходит присоединительное гидрирование по двойной связи [8]. Кроме того, в связи с экзотермичностью реакции происходит инициирование процессов полимеризации как самой акриловой кислоты, так и продуктов её восстановления. Таким образом, известные способы селективного восстановления акриловой кислоты сопряжены со значительными трудностями ведения процесса.

Решением возникшей проблемы является предварительная этерификация акриловой кислоты до сложного эфира и восстановление последнего до аллилового спирта. Этерифицируют акриловую кислоту этиловым спиртом с избытком этанола порядка 10–30 % при температуре около 80 °C в присутствии концентрированной серной кислоты или ионообменных смол.

$$H_2C = CH \xrightarrow{O} + H_3C - CH_2OH \xrightarrow{\blacktriangleright} H_2C = CH \xrightarrow{O} O - CH_2CH_3$$

Следующим этапом осуществляется восстановление полученного этилакрилата до спиртов. Одним из наиболее доступных способов осуществления данного процесса является восстановление Буво-Блано [5]. Синтез проводят в среде горячего или кипящего эфира при 3-5 кратном избытке абсолютного спирта. К реакционной смеси порциями добавляют измельченный металлический натрий. В связи с экзотермичностью реакции необходимо интенсивное перемешивание.

$$H_2C = CH - O$$
+ $4Na$ + $3H_3C - CH_2OH - H_2C = CH - CH_2OH$ + $4H_3C - CH_2O - Na$ O - CH_2CH_3

Выход аллилового спирта составляет порядка 50-80 %, так как наблюдается частичное образование аллилата натрия. Возможна также замена этилового спирта более высокомолекулярными спиртами для повышения температуры реакции.

Значительно легче протекает восстановление сложного эфира акриловой кислоты при использовании тетрагидридоалюмината лития. Реакцию, в отличие от восстановления им непосредственно карбоновых кислот, проводят в более мягких условиях – при комнатной или более низкой температуре. Растворителем чаще всего служит тетрагидрофуран. Также иногда применяется абсолютный диэтиловый эфир.

$$H_2C = CH - C = CH_2 - CH_3$$
 $H_2C = CH - C = CH_2 - CH_3 + HO - CH_2 - CH_3$

Применение тетрагидридоалюмината лития характеризуется селективным восстановлением карбоксильной группы с сохранением двойной связи, а также выходом более 90 %.

Для предотвращения полимеризации как самой акриловой кислоты, так и этилакрилата с аллиловым спиртом, необходимо применять ингибитор полимеризации – гидрохинон в количестве до 0.1~% от массы реакционной смеси.

Стадия присоединительного хлорирования

Хлорирование полученного спирта ведётся путём барботирования хлора или хлорсодержащего газа через солянокислый раствор аллилового спирта при пониженных температурах [1]. В связи с тем, что хлорирование — экзотермический процесс, необходимо постоянное охлаждение реакционной зоны. Реакция представлена ниже:

Стадия дегидрохлорирования

Для дегидрохлорирования полученного β-дихлоргидрина глицерина предпочтительное использование гидроксидов двухвалентных металлов, так как использование щелочей снижает эффективность в результате последовательного дегидрохлорирования, что приводит к частичному образованию глицерина [3]. Поэтому процесс осуществляют с применением 10–15 %-го раствора гашёной извести, которая подаётся в избытке для нейтрализации кислоты, оставшейся с предыдущей стадии.

$$H_2C$$
 CH CH_2 CH

Процесс проводят при нагреве смеси до 80–98 °C и интенсивном перемешивании. При длительности реакции 5–7 минут выход эпихлоргидрина достигает 99 %. Побочными продуктами являются глицерин и монохлоргидрин глицерина.

Заключение

Таким образом, был предложен новый путь получения эпихлоргидрина с применением в качестве исходного соединения акриловой кислоты. Описываются основные стадии синтеза конечного продукта и условия их проведения. Высокие выходы промежуточных соединений и относительно лёгкие условия ведения процессов дают основание полагать, что практическая реализация данной производственной цепочки обеспечит снижение себестоимости. Таким образом, практическая реализация и оптимизация данной технологии является актуальным направлением научных исследований.

Список литературы

1. Зефиров Н.С. Химическая энциклопедия. из-во "Большая Российская Энциклопедия", Москва, 1999. том 5, С. 793.

- 2. Маталинов В.И., Абдрашитов Я.М., Дмитриев Ю.К., Гизатуллин Р.С., Япрынцев Ю.М., Ермилов Ю.А., Маталинова Э.Г. Реактор для получения аллилхлорида. Патент на изобретение RUS 2163904 16.11.1999.
- 3. Рахманкулов Д.Л., Абдрашитов Я.М., Дмитриев Ю.К. и др. История создания и развития химической и нефтехимической промышленности Республики Башкортостан. М.: Интер. Т. 3: Исторические этапы создания, становления и развития производственного комплекса по получению хлорорганических продуктов в составе Стерлитамакского химического завода, 2008. С. 247.
- 4. Шаванов С.С., Абдрашитов Я.М., Дмитриев Ю.К., Гизатуллин Р.С., Ермилов Ю.А., Маталинов В.И., Островский Н.А. Способ получения винилиденхлорида. Патент на изобретение RUS 2167141 08.10.1999.
- 5. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. М.: Химия, 1968. С. 944.
- 6. Керн Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии. Пер. с англ. В двух книгах/ Под редакцией В. М. Потапова. Книга вторая. Реакции и синтезы. М.: Химия, 1981. С. 520.
- 7. Неницеску К.Д. Органическая химия. Т. 1. Перевод с румынского Бырлэдяну Л. /Под редакцией Кабачника М.И. М.: Изд Иностранной литературы, 1963. С. 863.
 - 8. Пакен А.М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. М.: Госхимиздат, 1962. С. 964.
- 9. Шретер В., Лаутеншлегер К.-Х., Бибрак X. и др. Химия: Справ. изд. Пер. с нем.— М.: Химия, 1989. С. 648.