

6  
АУУ

АКАДЕМИЯ НАУК КАЗАХСКОЙ ССР  
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

---

На правах рукописи.

С. М. МАКСИМОВ

**Технология простых виниловых эфиров  
ди- и триэтиленгликолей**

(05.343—Технология основного органического синтеза)

Диссертация написана на русском языке.

**А в т о р е ф е р а т**  
диссертации, представленной на соискание ученой  
степени кандидата технических наук

Алма-Ата—1972 г.



АКАДЕМИЯ НАУК КАЗАХСКОЙ ССР  
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

На правах рукописи

С.М.МАКСИМОВ

Технология простых виниловых эфиров ди- и  
триэтиленгликолей

(05.343 Технология основного органического синтеза)

(Диссертация написана на русском языке)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации, представленной на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Алма-Ата 1972



Работа выполнена в Иркутском институте органической химии  
Сибирского отделения АН СССР и Карагандинском Ордена Трудового  
Красного знамени заводе синтетического каучука имени XXIII съезда  
КПСС

Научные руководители:

доктор химических наук, профессор А.С.Атавин

кандидат технических наук Р.Д.Якубов

Официальные оппоненты:

доктор технических наук О.В.Маминев

кандидат химических наук, доцент Е.М.Шайкутдинов

Ведущее учреждение - Ленинградский технологический институт  
имени Ленсовета.

Автореферат разослан: "21" июля 1972 г.

Защита диссертации состоится "сентябрь" 1972 г.  
на заседании Ученого Совета Института химических наук АН  
Каз. ССР, г.Алма-Ата, ул.Красина, 106.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института.

Ученый секретарь Совета,  
кандидат химических наук

Е.А.Бектуров

Центральная научная  
Библиотека  
Академии наук Казахской ССР

Простые виниловые эфиры получили широкое распространение в  
синтетической органической химии. Благодаря своей химической ак-  
тивности и многогранной реакционной способности они применяются  
в синтезах многих органических соединений. Эти синтезы основаны  
на взаимодействии простых виниловых эфиров, содержащих в своем  
составе подвижный водород с разнообразными соединениями; кроме  
того, они применяются в химии высокомолекулярных соединений как  
весьма реакционноспособные мономеры. На основе простых винило-  
вых эфиров получены многие ценные в практическом отношении ве-  
щества.

Особый интерес представляют виниловые эфиры гликолей, которые  
помимо использования их для синтеза ацетальдегида по безртутно-  
му методу могут быть источником широкого ассортимента продуктов,  
необходимых в народном хозяйстве. В частности, наличие гидро-  
кисильных групп в моновиниловых эфирах позволяют использовать их  
для получения водорастворимых полимеров, потребность в которых  
ежегодно возрастает.

В последнее время получены неизвестные ранее типы ненасыщен-  
ных функциональнозамещенных виниловых эфиров гликолей, содержащих  
ацетиленовый, окисный, фосфитный и другие фрагменты; все они легко  
полимеризуются и могут найти применение в практике для получения  
ионитов, термостойких и электроннообменных полимеров, выпуск кото-  
рых, как это предусмотрено в директивах XXIV съезда КПСС, будет  
значительно увеличен.

В свете изложенного, разработка технологии производства про-  
стых виниловых эфиров гликолей является актуальной задачей, ее  
положительное решение позволит расширить базу для производства  
полимеров специального назначения. Вместе с тем, имеющиеся лите-  
ратурные данные по технологии производства виниловых эфиров  
гликолей совершенно недостаточны для проектирования промышленных  
установок.

Диссертационная работа посвящается исследованию технологии  
получения виниловых эфиров ди- и триэтиленгликоля с целью воз-  
можной организации их промышленного производства.

I. ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ВИНИЛИРОВАНИЯ ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ (ДЭГ)  
И ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ (ТЭГ) ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

I.1. Исследование кинетики винилирования ДЭГ, ТЭГ

Изучение кинетики винилирования осуществлялось на циркуляцион-  
ной установке с установившейся газовой и неуставившейся жидкой



фазами. Реактор, изготовленный из нержавеющей стали, имел диаметр 32 мм и высоту барботажного слоя 180 мм. Анализ продуктов винилирования ДЭГ, ТЭГ проводился с использованием метода газожидкостной хроматографии.

На основе эксперимента установлено, что концентрация как ДЭГ, так и ТЭГ убывает линейно, что является признаком нулевого порядка реакции по любому из названных гликолей.

Скорость реакции винилирования от парциального давления ацетилена зависит также линейно, что является показателем первого порядка реакции по ацетилену. Зависимость скорости реакции от концентрации едкого кали нелинейная замедленно-возрастающая. Следовательно, концентрация катализатора входит в кинетическое уравнение с порядком меньше единицы. Из вышесказанного можно сделать вывод, что лимитирующей стадией процесса является взаимодействие катализатора с ацетиленом. В соответствии с приведенными закономерностями скорость расхода гликолей в результате реакций выражается уравнением:

$$\frac{d\Pi}{d\tau} = Z \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot C_K^a \cdot P_a \quad (1.1)$$

- где  $\Pi$  - количество ДЭГ, ТЭГ, моль;  
 $\tau$  - время, сек;  
 $C_K$  - концентрация едкого кали, моль/л;  
 $Z$  - предэкспонента;  
 $E$  - энергия активации, Дж/моль;  
 $T$  - температура, °К;  
 $P_a$  - парциальное давление ацетилена, бар.

Значения кинетических параметров, полученных обработкой экспериментальных данных на ЭВМ методом наименьших квадратов, приведены в табл. I.1.

Таблица I.1

Винилируемый реагент	Z	a	E
ДЭГ	78,37 · 10 <sup>3</sup>	0,784	71775
ТЭГ	190,38 · 10 <sup>3</sup>	0,153	76190

Кинетические закономерности образования дивиниловых эфиров (ДВЭ) кроме того, зависят от концентрации моновинилового эфира (МВЭ) винили-

руемого гликоля. Было установлено, что эта зависимость линейная, то есть порядок по моновиниловому эфиру равен единице. Исходя из этого кинетику образования дивинилового эфира можно выразить уравнением следующего вида:

$$\frac{d\Pi_2}{d\tau} = Z_2 \cdot e^{-\frac{E_2}{RT}} \cdot C_K \cdot C_{MВЭ} \cdot P_a \quad (1.2)$$

- где  $\Pi_2$  - количество дивинилового эфира, моль;  
 $C_{MВЭ}$  - концентрация моновинилового эфира, моль/л

Результаты вычисления параметров этого уравнения методом наименьших квадратов на ЭВМ приведены в табл. I.2.

Таблица I.2

Винилируемый реагент	Z <sub>2</sub>	a <sub>2</sub>	E <sub>2</sub>
МВЭ ДЭГ	0,67 · 10 <sup>3</sup>	0,820	65210
МВЭ ТЭГ	1,38 · 10 <sup>3</sup>	0,863	66720

Анализ экспериментальных данных по накоплению тяжелых побочных продуктов приводит к выводу о том, что скорость их образования не зависит от концентрации гликоля, его моно- и дивиниловых эфиров и парциального давления ацетилена. Таким образом реакцию образования тяжелых побочных продуктов можно выразить уравнением нулевого порядка по концентрациям гликоля и ацетилена:

$$\frac{dC_3}{d\tau} = Z_3 \cdot e^{-\frac{E_3}{RT}} \cdot C_K^a \quad (1.3)$$

$C_3$  - концентрация тяжелых побочных продуктов, % вес.

Определение параметров этого уравнения производилось как и ранее, обработкой экспериментальных результатов на ЭВМ. Значения этих параметров приведены в табл. I.3.

Таблица I.3

Побочные продукты процесса винилирования	Z <sub>3</sub>	a <sub>3</sub>	E <sub>3</sub>
Побочные продукты процесса винилирования ДЭГ	4,1	0,73	15200
Побочные продукты процесса винилирования ТЭГ	11,8	0,14	46000



Точность кинетических уравнений  $\pm 20\%$  при доверительном уровне 0,95.

В результате проведенных исследований установлено, что винилирование гликолей до дивинилового эфира является двухстадийной реакцией. Эти последовательные реакции винилирования сопровождаются параллельной относительно гликолей реакцией образования побочных продуктов. Обе реакции, где расходуется гликоль, являются реакциями нулевого порядка, поэтому кинетическая линия по гликолю близка к прямой. Относительная величина скорости образования побочных продуктов невелика. Полученные кинетические параметры соответствуют приведенным ранее литературным указаниям о том, что скорость реакции винилирования возрастает при переходе от диэтиленгликоля к триэтиленгликолю. Процесс лимитируется стадией взаимодействия анионов гликоля с ацетиленом и, по-видимому, определяется степенью диссоциации гликолятов.

В связи с этим можно предположить, что при применении в этих реакциях сильно полярных растворителей, углубляющих диссоциацию гликолятов, скорость процесса увеличивается.

## 2.2. Винилирование ДЭГ, ТЭГ в проточном реакторе

Для осуществления непрерывного процесса винилирования производится постоянный обмен катализаторного раствора. Скорость обмена определяется параметрами технологического процесса и должна обеспечивать активность катализаторного раствора на заданном уровне. Отсутствие математической зависимости, связывающей параметры процесса с активностью катализатора для определения оптимального обмена катализатора приводят к значительным колебаниям производительности реактора винилирования. Задача исследования заключалась в определении изменения активности катализаторного раствора от времени и условий реализации процесса, а также в определении оптимальных условий, при которых активность катализатора достигает наибольшего значения.

Для получения необходимой информации был использован метод активного эксперимента по факторному плану типа  $2^3$ . Опыты проводились в стеклянной колонке типа "Гаалифт" объемом 1,5 л. Результатом обработки экспериментальных данных на ЭЦВМ, приведенных в табл. I.4, I.5 явилось соотношение:

$$\Delta V = A \cdot t^\alpha \cdot e^{-\beta t} \quad \text{моль/л час} \quad /I.4/$$

где  $A, \alpha, \beta$  - параметры;  $t$  - время;  $\Delta V$  - активность катализаторного раствора (количество прореагировавшего ацетилена).

Это соотношение можно рассматривать как математическую модель процесса связывающей активность катализаторного раствора от времени при различных уровнях варьирования параметрами.

Оценивая значимость варьируемых факторов, можно сделать следующий вывод: максимальные значения активности (3,30; 3,82 моль/л час) были получены при максимальных значениях параметров  $V, T, C_k$ . Наиболее значимым оказалась объемная скорость ацетилена (опыты I,2,10 табл. I.4; опыты 3,5,7 табл. I.5), что указывает на отсутствие кинетической области при проведении опытов. Полученные результаты согласуются с данными кинетических исследований, где максимальная скорость реакции превышает полученные результаты.

Вторым по значимости параметром является температура (опыты I,2,10 табл. I.4; опыты 3,4,7 табл. I.5) и менее заметное влияние оказывает концентрация едкого кали (сравнение опытов 2,10 с 2,1 табл. I.4; опытов 7,3 с 7,5 табл. I.5). Абсолютное значение активности катализаторного раствора при винилировании ТЭГ на 15-20% выше чем для ДЭГ, что также согласуется с результатами исследования кинетики реакции.

Кинетика расходования щелочи при винилировании ДЭГ, ТЭГ описывается уравнением:

$$-\frac{dC_k}{dT} = Z_k \cdot e^{-\frac{E_k}{RT}} \cdot C_k^m \cdot V^n \quad /I.5/$$

где  $V$  - объемная скорость ацетилена, л/л сек.

$m, n$  - параметры

Обработкой экспериментальных данных уменьшения концентрации едкого кали во времени получены значения параметров уравнения, представленных в табл. I.6.

Таблица I.6

Винилируемый: гликоль	$Z_k$	$E_k$	$m$	$n$
ДЭГ	$7,15 \cdot 10^{-3}$	31000	1,16	-0,434
ТЭГ	$24,5 \cdot 10^{-3}$	33500	0,945	-0,189



Результаты винцирования диэтиленигликоля  
 $S_v$ ,  $S_T$ ,  $S_c$  - средние квадратичные отклонения.

Таблица 1.4.

Реали- зация	Варьируемые факторы			Функции отклика			Математическая модель $\Delta V$	$\Delta V_{max}$ моль/л. час	$t$
	$V \pm S_v$ мл./мин	$T \pm S_T$ °C	$C \pm S_c$ % вес	A	$\alpha$	$\beta$			
11.	$858 \pm 118$	$160 \pm 1$	$1,8 \pm 0,3$	0,49	0,0389	0,0201	$0,49 \cdot t^{0,0389} \cdot e^{-0,0201t}$	0,46	6
7.	$3850 \pm 372$	$169 \pm 8$	$1,8 \pm 0,3$	0,16	0,9404	0,0739	$0,16 \cdot t^{0,9404} \cdot e^{-0,0739t}$	0,68	12
9.	$838 \pm 109$	$200 \pm 1$	$1,7 \pm 0,3$	1,26	-0,2643	-0,0035	$1,26 \cdot t^{-0,2643} \cdot e^{+0,0035t}$	0,85	5
10.	$3149 \pm 515$	$200 \pm 1$	$1,8 \pm 0,4$	1,85	0,2882	0,0384	$1,85 \cdot t^{0,2882} \cdot e^{-0,0384t}$	2,46	6
4.	$1050 \pm 103$	$160 \pm 1$	$6,9 \pm 0,5$	0,53	0,4957	0,0479	$0,53 \cdot t^{0,4957} \cdot e^{-0,0479t}$	1,00	7
1.	$3749 \pm 208$	$160 \pm 1$	$7,3 \pm 0,3$	0,09	2,8351	0,3667	$0,09 \cdot t^{2,8351} \cdot e^{-0,3667t}$	1,74	7
12.	$709 \pm 175$	$200 \pm 1$	$4,0 \pm 2,1$	0,77	0,5082	0,8662	$0,77 \cdot t^{0,5082} \cdot e^{-0,8662t}$	1,05	6
2.	$3781 \pm 674$	$194 \pm 5$	$6,6 \pm 1,4$	0,64	2,1700	0,3756	$0,64 \cdot t^{2,1700} \cdot e^{-0,3756t}$	3,30	6

Результаты винцирования триэтиленигликоля  
 $S_v$ ,  $S_T$ ,  $S_c$  - средние квадратичные отклонения.

Таблица 1.5.

Реали- зация	Варьируемые факторы			Функции отклика			Математическая модель $\Delta V$	$\Delta V_{max}$ моль/л. час	$t$
	$V \pm S_v$ мл./мин.	$T \pm S_T$ °C	$C \pm S_c$ % вес	A	$\alpha$	$\beta$			
2.	$980 \pm 100$	$160 \pm 1$	$1,96 \pm 0,3$	1,46	0,0521	0,1382	$1,46 \cdot t^{0,0521} \cdot e^{-0,1382t}$	1,2	2
1.	$3850 \pm 200$	$160 \pm 1$	$2,6 \pm 0,3$	0,85	0,0654	0,0391	$0,85 \cdot t^{0,0654} \cdot e^{-0,0391t}$	0,82	2
4.	$1000 \pm 100$	$210 \pm 1$	$2,2 \pm 0,4$	1,68	0,1692	0,1704	$1,68 \cdot t^{0,1692} \cdot e^{-0,1704t}$	1,34	2
3.	$3870 \pm 150$	$210 \pm 1$	$2,1 \pm 0,3$	4,3	-0,6234	-0,0035	$4,3 \cdot t^{-0,6234} \cdot e^{0,0035t}$	2,82	2
6.	$930 \pm 100$	$160 \pm 1$	$7,01 \pm 0,5$	1,54	0,1851	0,1388	$1,54 \cdot t^{0,1851} \cdot e^{-0,1388t}$	1,33	2
5.	$3700 \pm 200$	$160 \pm 1$	$6,6 \pm 0,8$	2,02	0,0038	-0,0744	$2,02 \cdot t^{0,0038} \cdot e^{0,0744t}$	1,75	2
8.	$1000 \pm 100$	$210 \pm 1$	$7,0 \pm 0,4$	1,14	0,2873	0,1377	$1,14 \cdot t^{0,2873} \cdot e^{-0,1377t}$	1,00	2
7.	$3800 \pm 200$	$209 \pm 1$	$7,01 \pm 0,3$	3,87	-0,5542	0,0147	$3,87 \cdot t^{-0,5542} \cdot e^{-0,0147t}$	3,82	1
9.	$2450 \pm 150$	$185 \pm 1$	$5,3 \pm 1,2$	3,37	0,0282	0,1927	$3,37 \cdot t^{0,0282} \cdot e^{-0,1927t}$	2,8	1



Как следует из таблицы порядок по щелочи равен единице, а ацетилен уменьшает расходование щелочи, ибо порядок по нему отрицательный и меньше единицы.

В условиях постоянной концентрации щелочи и объемной скорости ацетилена интеграл уравнения /1.5/ имеет вид:

$$C_K = -Z_K \cdot e^{-\frac{E_K}{RT} C_K^m} \cdot V^n \cdot T \quad /1.6/$$

В случае когда константа равна нулю

$$C_K = Z_K \cdot e^{-\frac{E_K}{RT} C_K^m} \cdot V^n \quad /1.7/$$

Количество прореагировавшего за один час едкого кали равно:

$$g = V \cdot C_K = V \cdot Z_K \cdot e^{-\frac{E_K}{RT} C_K^m} \cdot V^n \cdot 3600 \quad /1.8/$$

Решение этого уравнения для различных условий проведения процесса показывает, что для поддержания концентрации едкого кали на заданном уровне необходимо ежечасно выводить из реактора 3-5% от объема реакционной смеси катализаторного раствора. Соответствующее количество едкого кали должно поступать с винилируемым гликолем.

### 1.3. Винилирование ДЭГ на пилотной установке

Исследования на пилотной установке являются необходимым разделом изучения процесса перед выдачей рекомендаций для создания промышленных установок.

На данном этапе предусматривалось уточнение выполненных исследований кинетики процесса и результатов, полученных на лабораторной установке. Реактор винилирования объемом 15 л. представлял из себя вертикальный цилиндрический аппарат, состоящий из куба, барботажной царги диаметром 89x4,5 мм и высотой 1100 мм; сепарационной царги диаметром 219x4,5 мм и высотой 500 мм, объемом 20 л. Было изучено влияние температуры, концентрации едкого кали, давления ацетилена и содержания воды на удельную производительность катализаторного раствора (УПК).

Результаты, полученные на пилотной установке по изменению удельной производительности катализаторного раствора от параметров процесса ( $V, T, C_K$ ), согласуются с данными лабораторных исследований. Максимальное значение УПК достигается при максималь-

ном значении  $V, T, C_K$ . Меньшая величина (1,7 против 3,3 моль/л час) максимальной активности раствора, полученная в этой серии опытов объясняется проведением их не в оптимальном режиме по выводу МВЭ ДЭГ, ДВЭ ДЭГ из реактора. Последние выводились из реактора только с непрореагировавшим ацетиленом. В результате чего продукты реакции, как это было установлено анализами, постепенно накапливались в катализаторном растворе. Таким образом, для обеспечения максимальной активности катализаторного раствора, иначе говоря, для увеличения съема продуктов реакции с единицы объема реактора необходим вывод их с катализаторным раствором. Изменение УПК от конечного давления ацетилена показывает на целесообразность его повышения, т.к. изменение давления от 1,1 до 1,8 бар увеличивает УПК с 1,3 до 1,7 моль/л час. Вместе с тем необходимо заметить, что в отдельных случаях, когда давление ацетилена регламентируется нормами безопасности вполне успешно можно осуществить процесс при низких значениях конечного давления ацетилена. Выбор давления ацетилена будет определяться конструктивными особенностями реактора винилирования и требованиями техники безопасности. Как следует из опытов содержание воды в катализаторном растворе не должно превышать величины 0,3-0,5% вес. Поэтому гликолевый раствор перед поступлением в реактор должен быть обезвожен.

### 1.4. Технологическое оформление процесса винилирования ДЭГ и ТЭГ

На основании полученных кинетических закономерностей при выборе типа реактора и аппаратного оформления технологической схемы производства виниловых эфиров ДЭГ и ТЭГ следует руководствоваться следующими положениями:

1. Порядок реакций винилирования по гликолю нулевой, поэтому интенсивность процесса не зависит от концентрации гликолей в исходном сырье.

2. Тщательное высушивание исходного гликоля имеет важное значение для интенсификации процесса, т.к. вода тормозит процесс.

3. Для процесса винилирования до МВЭ целесообразнее создавать концентрацию щелочи - 6-8%, до ДВЭ - 4-6%.

4. Процесс винилирования гликолей является двухстадийной последовательно-параллельной реакцией, поэтому зависимость кон-



центрации моновинилового эфира от времени контакта имеет внутренний максимум. Для преимущественного получения МВЭ необходимо учитывать этот фактор.

5. Парциальное давление ацетилена должно быть возможно большим (максимально допустимое, по нормам техники безопасности).

6. Кинетическая область протекания реакции достигается при небольших объемных скоростях циркулирующего ацетилена.

7. Реакция винилирования экзотермична.

Исходя из того, что порядок реакции по гликолю нулевой с точки зрения интенсификации реакционного процесса не имеет значения гидродинамический тип реактора — идеального вытеснения или идеального смешения.

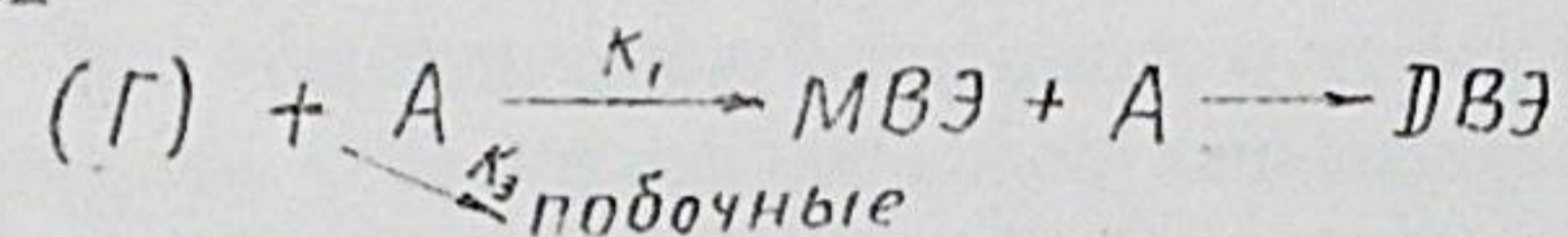
По газовой фазе порядок реакции равен единице, поэтому при выборе типа реактора необходимо учесть целесообразность создания условий вытеснения по этой фазе.

Для процесса винилирования могут применяться несколько разновидностей барботажных реакторов. Однако, учитывая кинетику процесса винилирования наиболее подходящим типом реактора будет колонна с решеферами. Решеферы в нем выполняют двойную роль: являются теплообменными поверхностями и способствуют диспергированию газа в жидкости. Полезный объем реакторов этого типа достигается практически максимальных значений. Рассредоточение теплообменных поверхностей по реакционному объему не связано с конструктивными трудностями и удается достигнуть достаточно хорошей температурной однородности реакционного объема.

Важной стороной инженерного оформления химического процесса является рациональная организация потоков в реакторе. В выбранных типах реактора гидродинамические условия как по жидкой, так и по газовой фазам являются промежуточными между реакторами идеального вытеснения и идеального смешения. При этом поток по газовой фазе более близок к модели идеального вытеснения. Поэтому уместен анализ прямотока и противотока фаз. С точки зрения кинетики более целесообразно прямоточное направление фаз: ацетилен и исходный гликоль подаются в нижнюю часть реактора. По мере накопления моновинилового эфира упругость паров реакционной смеси возрастает и образовавшиеся продукты винилирования быстрее выводятся из зоны реакции. Выводимая из верхней части реакционная смесь должна направляться на колонну отгонки виниловых эфиров. Эта колонна должна работать под вакуумом. Процесс

будет наиболее экономичным, если температура кипения кубового продукта этой колонны будет равна температуре в реакторе винилирования. В этом случае технологические тепловые потери будут наименьшими. Следующим важным вопросом в решении задачи оптимизации технологического процесса является определение оптимального времени контакта жидкой фазы и достигаемая при этом концентрация МВЭ.

Из результатов исследования кинетики видно, что при постоянной концентрации щелочи реакция образования моновинилового эфира является реакцией первого порядка, дивинилового эфира — второго, а побочных продуктов — нулевого порядка. Эти реакции представляются схемой



где А — ацетилен, Г — гликоль.

Результаты вычислений показывают, что продолжительность процесса, для достижения максимальной концентрации МВЭ, уменьшается с увеличением концентрации едкого кали, с повышением температуры и парциального давления ацетилена. С увеличением объемной скорости ацетилена (с уменьшением времени контакта) максимальная концентрация МВЭ снижается.

Исходя из опытных данных, скорость ацетилена должна быть 0,01–0,1 м<sup>3</sup>/сек м<sup>2</sup>. При такой скорости ацетилена его объемное содержание в реакционной смеси составляет 0,2–0,3. Поэтому реакционный объем аппарата должен быть больше в 1,25–1,43 раза объема реакционной смеси. В верхней части реактора необходимо предусмотреть увеличение диаметра с целью предотвращения выброса реакционной смеси и отделения жидкой фазы от парогазовой. Высота столба реакционной смеси может быть принята 13–16 м.

Кинетические исследования показывают, что скорость реакции линейно увеличивается с повышением парциального давления ацетилена. По высоте реактора давление ацетилена больше в нижней части. Кроме того, в верхней части реактора ацетилен разбавлен парами эфиров и легкокипящих компонентов. Соответственно с этим, скорость реакции в нижней части реактора будет выше, следовательно, будет больше и количество выделенного тепла. Поэтому распределение трубных пучков по высоте реактора должно быть неравно-



мерным: удельная поверхность теплообмена должна увеличиваться в направлении сверху вниз.

На колонне под вакуумом из реакционной смеси отгоняются легкокипящие компоненты и виниловые эфиры, к которым присоединяется конденсат, полученный при охлаждении возвратного ацетилен. Эта смесь, называемая эфиром-сырцом, направляется на установку разделения. Кубовый остаток отгонной колонны, представляющий раствор щелочи в гликоле, возвращается в реактор.

Для преимущественного получения дивинилового эфира, конструкция реактора отличается только тем, что имеет секционирующие перегородки типа ситчатых тарелок. Применение их целесообразно для интенсификации процесса образования дивинилового эфира и выделения реакционной смеси с повышенной концентрацией ДВЭ.

Для уменьшения образования побочных продуктов и выноса моновинилового эфира целесообразно "умягчение" режима процесса. С этой целью температуру в реакторе желательно дифференцировать: в нижней части его поддерживать температуру 170-180°, а в верхней - 160-165°. Объемную скорость ацетилена следует снизить до 0,01-0,03 м<sup>3</sup>/сек м<sup>2</sup>.

В связи с худшей растворимостью гидроокиси калия в дивинило-вом эфире гликолей в этом процессе ее концентрацию целесообразно снизить до 4-5%. В этом случае требование к времени пребывания реакционной смеси в реакторе с целью оптимизации процесса менее строгое. Следует учитывать, что полное превращение гликоля в виниловые эфиры может осложнить процесс отгонки эфиров без каких-либо преимуществ. По этой причине при оформлении производственного процесса степень превращения гликоля считаем целесообразной в пределах 0,6-0,8. Технологическая схема установки винилирования ДЭГ, ТЭГ показана на рис. 1.1.

## 2. РАЗДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ ВИНИЛИРОВАНИЯ ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Состав эфира-сырца при винилировании ДЭГ представляет из себя сложную смесь. Относительно низкие давления насыщенных паров компонентов смеси, близость их температур кипения, создают трудности в решении задачи по выделению чистых моно- и дивиниловых эфиров ДЭГ. Сложность разделения усугубляется тем, что ДВЭ ДЭГ образует с МВЭ ДЭГ азеотроп, содержащий 15-25% МВЭ ДЭГ. Присут-

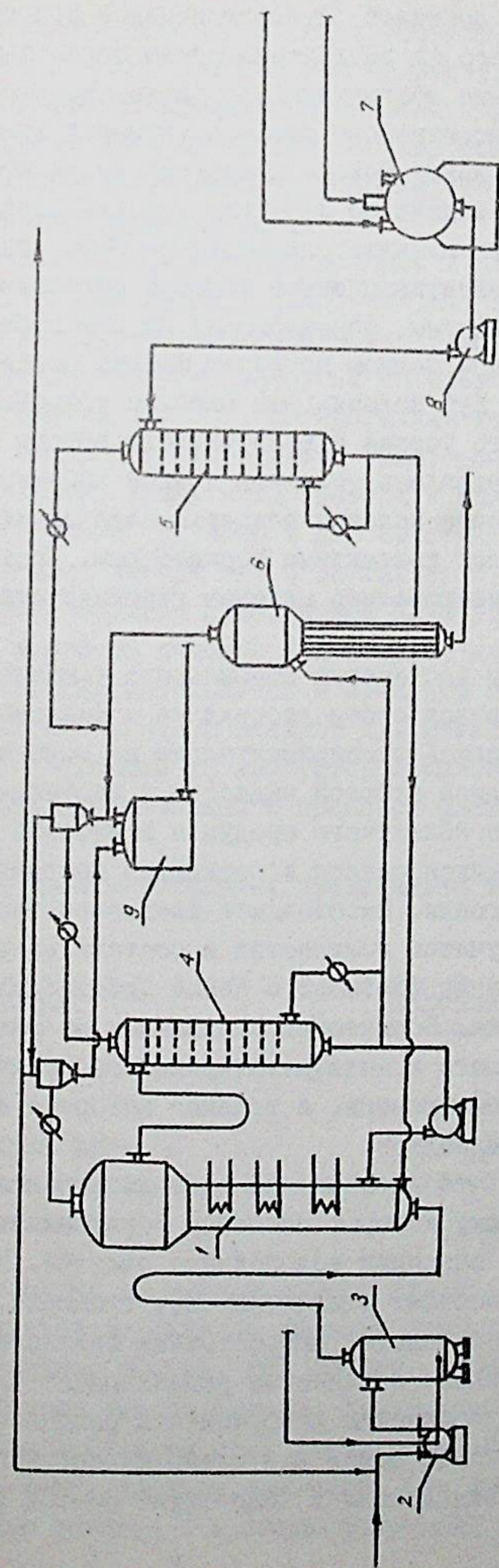


Рис. 1.1. Технологическая схема установки для винилирования ДЭГ, ТЭГ.  
1-реактор; 2-компрессор; 3-газоразделитель; 4-колонна отгонки  
виниловых эфиров; 5-конденсатор; 6-отгонка воды; 7-емкость  
7-емкость; 8-насос; 9-сборник эфира-сырца.



ствие в эфире-сырце воды, ацеталей, этиленгликоля и его виниловых эфиров усложняет процесс их разделения из-за образования дополнительных азеотропов. Это обстоятельство делает практически невозможным применение классического способа изучения процесса ректификации путем исследования фазового равновесия жидкость-пар. Поэтому поставленная задача по изучению условий разделения продуктов винилирования диэтиленгликоля решалась нами непосредственно на лабораторной ректификационной колонне непрерывного действия. Эффективность колонны, определенная на смеси бензол-четырёххлористый углерод при полном возврате флегмы составила 14 теоретических тарелок. Куб колонны был снабжен устройством для поддержания постоянного уровня и непрерывного отвода жидкости, а верхняя часть заканчивалась головкой полной конденсации. Температурный режим по высоте колонны поддерживался электрическим нагревом и регулировался контактным термометром. Составы продуктов разделения анализировались методом газожидкостной хроматографии.

После пуска установки и достижения стабильного температурного режима колонны, устанавливался отбор дистиллята с желаемой скоростью. Последняя определялась экспериментально на основе сопоставления результатов анализа кубовой жидкости и дистиллята. При минимальном содержании легколетучего продукта в кубовой жидкости отбор ее и дистиллята фиксировался и оставался постоянным в течении всего времени разгонки. Необходимое флегмовое число подбиралось опытным путем с учетом количества и состава дистиллята и кубовой жидкости. Изменение флегмового числа производилось изменением скорости испарения. Количество подаваемых на разгонку исходной смеси и разделяющего агента регулировалось краником и контролировалось измерением времени, в течении которого подавалась жидкость из мерных цилиндров.

Нами было установлено, что дивиниловый эфир диэтиленгликоля не растворяется в жидкостях, которые способны образовывать простраивенные структуры с сильными водородными связями. К таким жидкостям помимо воды относятся: этиленгликоль, глицерин, аминоспирты, гидроксилламин, оксикислоты, многоатомные фенолы и т.д.

Использование этиленгликоля в качестве разделяющего агента приводит к значительному увеличению коэффициента разделения системы дивиниловый-моновиниловый эфиры диэтиленгликоля. Как было установлено, загрузка этиленгликоля в количестве 20-30% на 100

весовых частей ДВЭ ДЭГ в смеси позволяет выделить в дистиллят до 90-96% ДВЭ ДЭГ высокой концентрации.

В результате выполненных исследований составлен материальный баланс разделения продуктов винилирования диэтиленгликоля, определены основные параметры процесса (табл.2.1) и предложена технологическая схема (рис.2.1).

Эфир-сырец поступает на колонну I для выделения легколетучей фракции. Вторая колонна предназначена для выделения ДВЭ ДЭГ с помощью азеотропной ректификации. В качестве разделяющего агента принят этиленгликоль, загрузка которого составляет 25-30% на 100 весовых частей ДВЭ ДЭГ. Гетерогенный дистиллят после разделения делится на два потока. Нижний слой, состоящий главным образом из этиленгликоля, вновь возвращается в колонну, верхний слой поступает на водяной скруббер 4 для очистки от следов этиленгликоля. Потери этиленгликоля как с дистиллятом, так и с кубовой жидкостью компенсируется непрерывной подачей свежего этиленгликоля. Кубовая жидкость колонны 2 поступает для выделения МВЭ ДЭГ на колонну 3. Диэтиленгликоль и продукты осмоления из куба колонны поступают на выпарной аппарат для регенерации диэтиленгликоля; остатки, состоящие из продуктов осмоления, содержащие до 60% ДЭГ могут быть использованы в процессе флотации полиметаллических руд.

Режим работы установки представлен в таблице 2.1.

Таблица 2.1

Параметры	Колонна I	Колонна 2	Колонна 3
Температура отбора дистиллята, °C	50±2	95±2	100±2
Температура куба, °C	140±2	105±2	130±2
Остаточное давление, мм рт.ст.	100±2	30±2	20±2
Флегмовое число	3-4	3-4	2-3

Как следует из материального баланса, разработанная схема характеризуется достаточно высокой эффективностью. Извлечение ДВЭ ДЭГ составляет 90-95%, ДЭГ 70-75%, а МВЭ 93-98%, что примерно на 10% больше чем по схемам, предложенным другими авторами. Расход этиленгликоля на одну тонну перерабатываемого сырья не превышает 4-5 кг. Следует заметить, что предложенная утилизация дистиллята колонны I с целью получения альдегида позволит выде-



лять и этиленгликоль, количество которого полностью обеспечит потребность азеотропной ректификации.

Для выполнения расчетов процесса ректификации нами определялась зависимость упругости насыщенных паров МВЭ ДЭГ и ДВЭ ДЭГ от температуры. По экспериментальным данным выведены уравнения:

$$\lg P^{\circ} = 9,44 - \frac{3115}{T} \quad \text{мм.рт.ст.} \quad /2.1/$$

$$\lg P^{\circ} = 9,489 - \frac{3100}{T} \quad \text{мм.рт.ст.} \quad /2.2./$$

где T — температура.

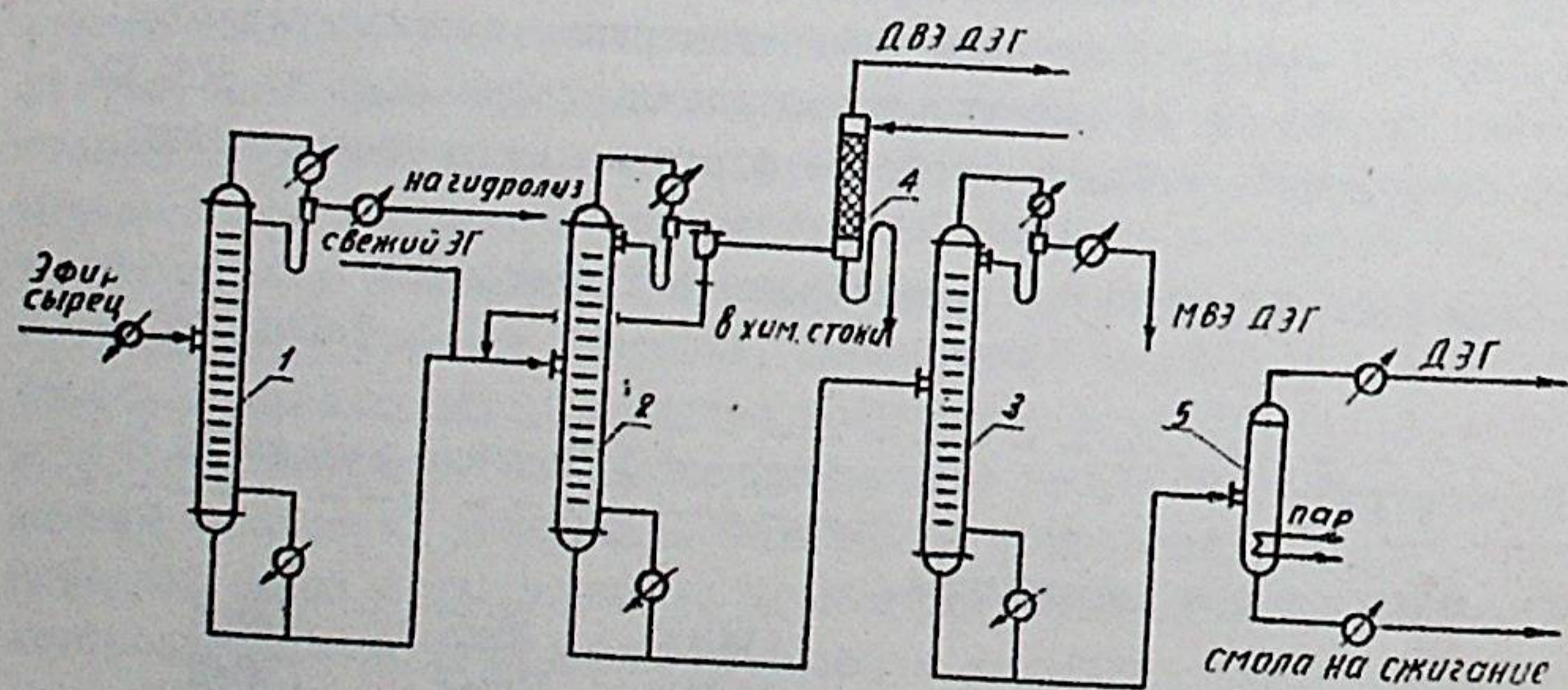
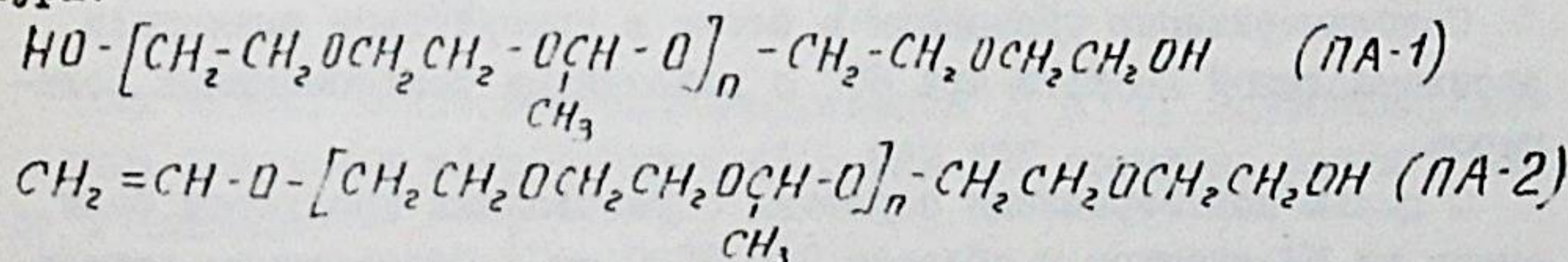


Рис. 2.1. - Технологическая схема непрерывной ректификации эфира-сырца.

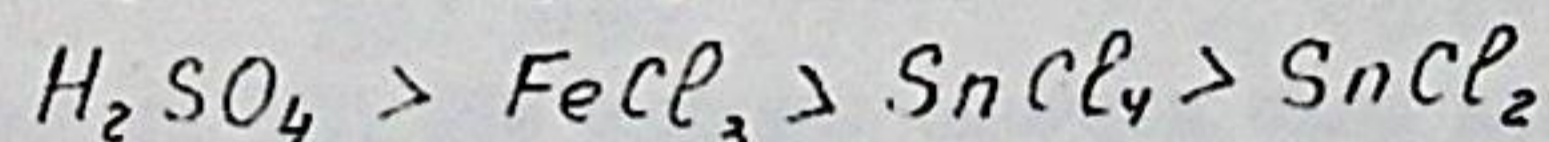
3. ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ПОЛИАЦЕТАЛИЗАЦИИ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МОНО- И ДИВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ ДИ- И ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

3.1. Получение полиацеталей на основе виниловых эфиров ДЭГ, ТЭГ

При взаимодействии моно- и дивиниловых эфиров с диэтиленгликолем в условиях кислотного катализа получены полиацетали, содержащие различные реакционноспособные группы. В зависимости от характера используемых эфиров образуются продукты разной структуры:



Изучена зависимость выхода и молекулярного веса образующихся полиацеталей от количества и природы катализатора, продолжительности и температуры реакции, соотношения виниловых эфиров и гликоля. Показано, что наиболее активным катализатором для синтеза ПА-1 является серная кислота, причем активность испытанных катализаторов убывает в ряду:



Оптимальная продолжительность реакции находится в пределах 3-6 часов в зависимости от применяемого катализатора. Дальнейшее увеличение продолжительности реакции практически не увеличивает выход ПА-1 и его молекулярный вес.

Существенную роль в реакции полиацетализации играет соотношение компонентов в исходной смеси. Так, увеличение содержания МВЭ ДЭГ в системе, приводит к значительному повышению глубины превращения и молекулярного веса. При содержании ДВЭ ДЭГ более 0,43 мол. долей в смеси его с ДЭГ происходит трехмеризация и полученный продукт теряет растворимость в воде и органических растворителях. Снижение концентрации ДВЭ ДЭГ в смеси приводит к образованию водорастворимых полиацеталей ПА-2.

Реакцией взаимодействия МВЭ ТЭГ и ДВЭ ТЭГ с ТЭГ получены в вышеуказанных условиях полиацетали ПА-3 и ПА-4 соответственно.



Следует отметить, что закономерности характерные для синтеза полиацеталей на основе ДЭГ соблюдаются и для ТЭГ.

Исследование фракционного состава полученных полиацеталей показало, что они являются достаточно монодисперсными продуктами.

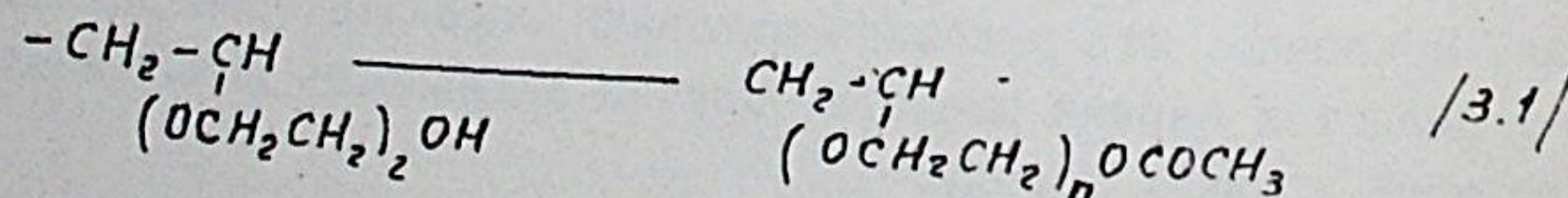
3.2. Сополимеризация I-винилокси-2-ацетоксиэтана (ВАЭ) и I-винилокси-3-оксо-5-ацетоксипентана (ВОАП) с моновиниловым эфиром ДЭГ

С целью синтеза растворимых, реакционноспособных сополимеров была исследована совместная полимеризация ВАЭ и ВОАП с МВЭ ДЭГ в условиях радикального инициирования.

Сополимеризацию проводили в блоке в присутствии динитрила азобисмасляной кислоты при 60° с различными соотношениями полимеров.

С целью подтверждения строения образованных продуктов были сняты их ИК-спектры в области 700-3700 см<sup>-1</sup>. Образование сополимеров доказано методом турбодиметрического титрования.

Строение фрагмента сополимера можно, по-видимому, представить в следующем виде:



В ходе исследования было изучено влияние МВЭ ДЭГ на выход, молекулярный вес и состав образующихся сополимеров (табл.3.1).

Таблица 3.1

Начальный состав, мольн. доли:		Состав сополимера, мольн. доли:		Выход, %	Мол. вес
M <sub>1</sub> <sup>o</sup>	M <sub>2</sub> <sup>o</sup>	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>		
Сополимеризация ВАЭ и ВОАП с МВЭ ДЭГ					
ВАЭ-МВЭ ДЭГ					
0,10	0,90	0,057	0,943	37,76	720
0,25	0,75	0,235	0,765	33,70	800
0,50	0,50	0,452	0,548	30,52	-
0,75	0,25	0,635	0,365	29,07	-
0,90	0,10	0,783	0,217	29,23	900
ВОАП-МВЭ ДЭГ					
0,10	0,90	0,089	0,911	39,60	940
0,25	0,75	0,192	0,868	36,10	-
0,50	0,50	0,384	0,616	32,05	870
0,75	0,25	0,652	0,348	30,98	-
0,90	0,10	-	-	30,00	1030

Показано, что введение МВЭ ДЭГ не оказывает заметного влияния на глубину превращения, степень полимеризации и состав продуктов. Выход в среднем колеблется от 30 до 39%, молекулярный вес лежит в пределах 1000. Состав полученных сополимеров мало отличается от состава начальной смеси, что указывает на примерно одинаковую активность мономеров.

Для определения относительных активностей компонентов, ставили специальную серию опытов по сополимеризации указанных мономеров при низких степенях превращения. Константы сополимеризации, рассчитанные по методу Файнемана-Росса оказались равными:

$$\begin{array}{ll} r_1 \text{ ВАЭ} = 0,80 & r_2 \text{ МВЭ ДЭГ} = 1,10 \\ r_1 \text{ ВОАП} = 0,79 & r_2 \text{ МВЭ ДЭГ} = 1,13 \end{array}$$

Как видно, константы сополимеризации r<sub>1</sub> и r<sub>2</sub> ацетоксипроизводных виниловых эфиров гликолей с МВЭ ДЭГ примерно равны и близки к единице.

Это свидетельствует о том, что радикалы ВАЭ и ВОАП одинаково легко присоединяются как к своим мономерам, так и к мономерному МВЭ ДЭГ. В данном случае состав сополимеров при любом соотношении компонентов в реакционной смеси близок к начальному составу.

Величина произведения r<sub>1</sub>·r<sub>2</sub>, вычисленная нами для исследуемых мономерных пар, равна соответственно

$$\begin{array}{ll} \text{ВАЭ-МВЭ ДЭГ} & r_1 \cdot r_2 = 0,88 \\ \text{ВОАП-МВЭ ДЭГ} & r_1 \cdot r_2 = 0,89 \end{array}$$

Указанные значения, близкие к единице, свидетельствуют о том, что правильное чередование мономерных звеньев в молекуле сополимеров невозможно и их распределение носит случайный характер.

Исходя из величин r<sub>1</sub> и r<sub>2</sub> нами был произведен расчет функции распределения мономерных единиц внутри макромолекулы. Показано, что при значительном избытке МВЭ ДЭГ в начальной смеси, преобладающей является структура из крупных блоков данного мономера. Исходя из величин r<sub>1</sub> и r<sub>2</sub>, рассчитаны дифференциальный и интегральный составы сополимеров, которые достаточно хорошо согласуются с экспериментально найденными величинами.



#### 4. ПУТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРОДУКТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ ДИ- И ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

##### 4.1. Исследование флотационной способности

В современной технологии обогащения руд цветных металлов наблюдается повышенная тенденция замены фенольных реагентов менее токсичными и более эффективными синтетическими вспенивателями. Виниловые эфиры ДЭГ и ТЭГ и их производные можно отнести к классу неионогенных или, так называемых, нейтральных вспенивателей, к которым относятся ароматические, алициклические и алифатические спирты и вещества с эфирными связями. Полученные полиацетаты на основе МВЭ ДЭГ и ТЭГ, а также сополимеры МВЭ ДЭГ с ВОАП испытывались в качестве вспенивателей при обогащении полиметаллических руд. Вначале испытания проводились на свинцово-цинковой руде Акджальского месторождения. Образцы, показавшие лучшие флотационные свойства, исследовались на труднообогащаемой свинцово-цинково-пиритной руде Текелийского месторождения, на свинцово-баритовой руде Карагалийского месторождения и медно-свинцовой руде Зырянского месторождения. Испытания показали, что наиболее хорошие результаты флотации получаются при применении полиацетата, полученного при соотношении МВЭ ДЭГ:ДЭГ 0,9:0,1; катализатор серная кислота и при применении образца в неочищенном виде. При сравнении стандартного вспенивателя (флотомасто) для акджальской руды получены по свинцу аналогичные показатели обогащения, при худшей селективности по цинку. Извлечение цинка в цинковом концентрате составило 82,8%, что на 12,6% выше при применении флотомаста.

Из сравнения со стандартным вспенивателем Т-66, применяемым на текелийской обогатительной фабрике следует, что извлечение цинка и свинца при одинаковой селективности в обоих случаях аналогично, однако расход изучаемого вспенивателя в три раза больше.

При обогащении карагалийской руды показано, что процесс извлечения свинца полиацетатами при расходах 20 г/т на 1,5% ниже, а селективность выше по сравнению со стандартным вспенивателем. Следовательно, для данной руды новые вспениватели могут быть применены в таком же количестве, что и вспениватель Т-66 при аналогичных показателях флотации.

При обогащении полиметаллической руды Зырянского месторождения в медно-свинцовом цикле использовали полиацетаты, синтезированные в присутствии  $H_2SO_4$ ,  $FeCl_3$  при различном соотношении компонентов. Флотационные свойства новых вспенивателей сравнивали со стандартным вспенивателем - циклогексанолом, применяемым на Зырянской обогатительной фабрике. Результаты опытов показали, что при одинаковых расходах новых реагентов значительно увеличивается извлечение металла (на 3%) по сравнению с циклогексанолом. При увеличении расхода нового вспенивателя повышаются результаты флотации на 3-5%. Таким образом, флотационные испытания показали, что используемые полиацетаты, особенно образцы с преобладающим содержанием МВЭ ДЭГ, могут быть использованы в качестве вспенивателей.

Присутствующий катализатор и непрореагировавшие мономеры не оказывают особого влияния на флотационную способность.

В Иркутском политехническом институте на кафедре обогащения руд проведены испытания флотационной способности гомополимеров и сополимеров. В качестве образцов взяты полимерный МВЭ ДЭГ и его сополимер с ВОАП.

Показано, что полимеры винилового эфира ДЭГ являются хорошими пенообразователями при суммарном извлечении металлов (цинка и свинца) из полиметаллических руд Нерчинского месторождения. Соплимеры его с ВОАП, сохраняя высокую пенообразующую способность, являются более мягкими флотореагентами и обладают высокой селективностью.

##### 4.2. Результаты испытания полиацетатов в качестве гидротормозных жидкостей

Освоение новых промышленных районов Крайнего Севера, Востока и Средней Азии предъявляет особые требования к гидротормозным жидкостям для обеспечения надежной эксплуатации автомобилей. Применяемые в настоящее время тормозные жидкости имеют целый ряд недостатков и не отвечают требованиям стандарта, рекомендованного Советом Экономической Взаимопомощи.

Из большого разнообразия рекомендуемых составов для тормозной жидкости наиболее часто встречаются смеси с использованием в качестве основы гликолей, полигликолей, их простых и сложных эфиров, полиоксиалкиленов, получаемых из окиси этилена и пропилена.



Были исследованы различные композиции с применением в качестве загущающего компонента продуктов взаимодействия моновинилового эфира диэтиленгликоля с диэтиленгликолем.

Из серии испытанных соединений требованиям на гидротормозную жидкость соответствуют жидкости, полученные на основе ДВЭ и МВЭ ДЭГ с этанолом и метанолом, а также композиция, состоящая из 29% полиацетала на основе МВЭ ДЭГ с ДЭГ и 71% смеси карбитола и этилкарбитола. Полученные жидкости имели вязкость при  $-40^{\circ}$  не более 1300 сст при норме 1800, а при  $+100^{\circ}$  2,8 сст при норме 1,5. Температура кипения составляла не менее  $190^{\circ}$ , а при испытании на коррозионную стойкость эталонных пластин потеря веса была значительно ниже установленного предела. Таким образом по результатам лабораторных испытаний полученные жидкости отвечают требованиям нового стандарта на гидротормозные жидкости для автотранспорта, а поэтому могут быть рекомендованы для дальнейших промышленных испытаний.

## 6. В В В О Д И

1. Исследована кинетика винилирования ди- и триэтиленгликолей при парциальных давлениях ацетилена до 1 бара и по результатам экспериментов выведены уравнения кинетики образования моно- и дивиниловых эфиров, а также побочных продуктов названных гликолей.

2. В лабораторном проточном реакторе изучена динамика процесса винилирования, выведено уравнение переходного процесса и уравнение кинетики отработки щелочи в катализаторном растворе.

3. Процесс винилирования диэтиленгликоля исследован на пилотной установке и получены зависимости удельной производительности катализаторного раствора от приведенной скорости ацетилена, концентрации едкого кали и воды, температуры и давления ацетилена.

4. Разработан хроматографический метод анализа продуктов винилирования ди- триэтиленгликолей.

5. На основе кинетических данных и результатов исследований на лабораторной и пилотной установках составлен материальный баланс, предложена технологическая схема и аппаратное оформление непрерывного процесса для промышленной установки винилирования ди- триэтиленгликолей.

6. Исследована технология выделения и очистки моно- и дивиниловых эфиров диэтиленгликоля и найден высокоэффективный разделяющий агент (этиленгликоль) для азеотропной ректификации; предложена технологическая схема, число теоретических тарелок и составлен материальный баланс узла разделения продуктов винилирования диэтиленгликоля непрерывным способом; выведено уравнение давления насыщенных паров моно- и дивиниловых эфиров диэтиленгликоля.

7. Изучена зависимость выхода и молекулярного веса полиацеталей, полученных взаимодействием моно- и дивиниловых эфиров ди- и триэтиленгликоля с указанными гликолями в условиях кислотного катализа, от количества и природы катализатора, температуры, времени реакции и соотношения реагентов.

8. Изучена реакция сополимеризации 1-винилокси-2-ацетоксиэтана и 1-винилокси-3-оксо-ацетоксипентана с моновиниловым эфиром диэтиленгликоля в условиях радикального инициирования. Определены константы относительной активности мономеров.

9. Показано, что олигомеры, синтезированные на основе виниловых эфиров ди- и триэтиленгликолей являются эффективными реагентами в процессе флотации медно-цинковых руд Центрального Казахстана и Восточной Сибири, а также могут быть использованы как основа гидротормозной жидкости для автотранспорта.



ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ  
ПЕЧАТНЫХ РАБОТАХ И АВТОРСКИХ СВИДЕТЕЛЬСТВАХ:

1. Р.Д. Якубов, Г.А. Шитов, С.М. Максимов, А.С. Атавин. Синтез 2-метил-1,3-диоксолана. Тезисы докладов на III Всесоюзной конференции по химии ацетилену (Душанбе), 1968, стр. 126.
2. Р.Д. Якубов, Г.А. Шитов, С.М. Максимов, В.И. Григоренко. Сравнительная характеристика реакторов винилирования этиленгликоля. Тезисы докладов на III Всесоюзной конференции по химии ацетилену (Душанбе), 1968, стр. 130.
3. С.М. Максимов, Т.Т. Минакова, Р.Д. Якубов, Е.П. Кельман, А.С. Атавин. Полимеризация некоторых производных моновиниловых эфиров. Тезисы докладов на III Всесоюзной конференции по химии ацетилену (Душанбе), 1968, стр. III.
4. С.М. Максимов, Р.Д. Якубов, Т.В. Федотова, А.С. Атавин. Синтез водорастворимых полиацеталей. Тезисы докладов научно-технической конференции по карбиду кальция, синтезу и технологии на базе ацетилену, изд-во ЦКБ МПИ, Каз. ССР (Темиртау), 1969, стр. 37.
5. Г.А. Шитов, Р.Д. Якубов, С.М. Максимов. Винилирование этиленгликоля в кожухо-трубном газлифтном реакторе. Хим. пром. №11, 818 (1969).
6. Т.Т. Минакова, С.М. Максимов, А.С. Атавин, Е.П. Кельман, В.К. Кугелевичиене, Л.В. Морозова. Синтез водорастворимых сополимеров на основе моновинилового эфира этиленгликоля. ВМС 14 (Б), 166 (1972).
7. Р.Д. Якубов, С.М. Максимов, Г.А. Шитов, А.С. Атавин. Кинетика винилирования ди- и триэтиленгликолей. Изв. АН Каз. ССР, Сер. хим., 1972, 4.
8. С.М. Максимов, Р.Д. Якубов, Е.В. Филищинская. Разделение продуктов винилирования диэтиленгликоля. Изв. АН Каз. ССР. Сер. хим., 1972, 4.
9. А.С. Атавин, Е.П. Вялых, Б.Н. Трофимов, С.М. Максимов. Способ получения водорастворимых ионообменных полимеров. Авт. свид. 238160 (1968).
10. С.М. Максимов, Т.Т. Минакова, Т.В. Федотова, А.С. Атавин. Синтез водорастворимых полиацеталей. Сб. "Химия ацетилену и технология карбида кальция". Изд. Казахстан, Алма-Ата, 1972. (в печати).
11. С.М. Максимов, Р.Д. Якубов, В.К. Кугелевичиене, Е.П. Кельман, А.С. Атавин, Т.Т. Минакова. Изучение реакции сополимеризации моновинилового эфира диэтиленгликоля с 1-винилокси-2-ацетоксиэтаном и 1-винилокси-3-оксо-5-ацетоксипентаном. Сб. "Химия ацетилену и технология карбида кальция". Изд. Казахстан, Алма-Ата, 1972. (в печати).

Материалы работы были доложены на III-й Всесоюзной конференции по химии ацетилену в ноябре 1968 г. в гор. Душанбе и на научно-технической конференции по карбиду кальция, синтезу и технологии на базе ацетилену в мае 1969 г. в гор. Темиртау.

Сергей Михайлович  
Максимов



Подписано к печати 23/VI-72 УГ 08154  
Формат бумаги 60x84 1/16 Тираж 200 Цена бесц.  
Заказ 4499 Отпечатано на ротапринте  
в Типографии № 18 Госкомитета по печати  
Совета Министров Каз. ССР, в цехе № 2.  
г. Алма-Ата, ул. Советская, 22.