

На правах рукопису

Г и щ е н к о

Людмила Олександрівна

ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ

І ОПТИМІЗАЦІЯ СИНТЕЗУ

1,1-ДІОКСО-3-ХЛОРТОЛАНІЛ-4-СУЛЬФАТУ КАЛІЮ (НАТРІЮ)

02.00.13 - Нафтохімія

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття наукового ступеня

кандидата хімічних наук

Київ - 1994

AB 29074

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті біоорганічної хімії та нафтомімії АН України

Науковий керівник : - доктор технічних наук
Шкарапута Л. М.

Офіційні опоненти : - член-кор. АН України,
доктор хімічних наук
Ковтун Г. О.
- канд. технічних наук
Остапенко Ю. О.

Провідна організація : - НДІ "СИНТЕЗ" (м. Москва)

ЛННБ України ім. В. Стефаніка



00753692 (W)

Захист відбудеться "25" лютого 1994 р. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 016.65.01 в Інституті біоорганічної хімії та нафтохімії АН України за адресою: 253660, м. Київ-94, вул. Мурманська, 1.

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії АН України (253160, м. Київ-160, Харківське шосе, 50).

Автореферат розісланий "25" січня 1994 р.

ЛННБ ім. В. Стефаніка
АН України
спеціалізованої вченої ради

Федоряк Д. М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність проблеми. Оздоблювальний препарат ЛУР-3 [1,1-діоксо-3-хлор-тіололаніл-4-сульфат калію(натрію)] має високі споживчі властивості, що знайшло підтвердження в Заявці на розробку і освоєння виробництва 1200 т оздоблювального препарату на рік і в Постанові ДКНТ про проведення досліджень по створенню технології цього препарату. Стадії хлоргідрування і сульфатування, що реалізуються в процесі одержання ЛУР-3, складають самостійний інтерес як важливі реакції нафтохімічного синтезу. До числа найменш вивчених відносяться питання кількісного опису закономірностей електрофільного приєднання хлору до олефінів у воді, сульфатування 3-хлор-4-окситіололан-1,1-діоксиду в реакційному пристрої зі змінною масою (РІЕМ), питання їх оптимізації. Тому дослідження закономірностей і оптимізація синтезу 1,1-діоксо-3-хлортіололаніл-4-сульфату калію (натрію) здаються важливими і актуальними. Виконані дослідження є одним із етапів науково-дослідної теми: "Розробити технологію виробництва нових текстильно-допоміжних препаратів для оздоблення проти зігбання бавовняних тканин", N держ.реєстрації 79040902.

Мета роботи і головні задачі дослідження. Метою роботи є дослідження закономірностей і оптимізація синтезу 1,1-діоксо-3-хлортіололаніл-4-сульфату калію(натрію).

Головні задачі дослідження:

1. Дослідити закономірності хлоргідрування в квазігомогенних умовах і сульфатування 3-хлор-4-окситіололан-1,1-діоксиду.
2. Виконати оптимізацію одержання 3-хлор-4-окситіололан-1,1-діоксиду, 3,4-діхлортіололан-1,1-діоксиду в реакторі напівнеперервної дії (РННД) і 1,1-діоксо-3-хлортіололаніл-4-сульфату калію(натрію) в РІЕМ.
3. Розробити принципові технологічні схеми і сформулювати рекомендації по промислому одержанню продуктів хлоргідрування 3-тіололан-1,1-діоксиду і оздоблювального препарату ЛУР-3.

Наукова новизна роботи. Встановлено, що у воді приєднання хлору до 3-тіололан-1,1-діоксиду і алілтриетиламоній хлориду, а також стиrolу здійснюється за дисоціативним механізмом. Показано, що питома (на одиницю [HC1]) відношення швидкостей утворення хлоргідру і діхлориду постійне та інваріантне механізму процесу. Сформульовані рекомендації по термохімічному аналізу процесів хлоргідрування. Розроблені достовірні математичні моделі процесів сульфатування 3-хлор-4-окситіололан-1,1-діоксиду в реакторі зі змінною масою і процесів хлоргідрування, що здійснюється за дисоціативним та тримолекулярним механізмами. Встанов-

лено, що математичні моделі, які описують приєднання хлору до олефінів за бімолекулярним механізмом, являють собою жорсткі системи диференціальних рівнянь. Одержано аналітичні вирази для розрахунку оптимальних режимів хлоргідрування в РНД.

Практична значимість роботи. Визначені константи взаємодії 3-тіолен-1,1-діоксиду, алілтриетиламоній хлориду з HOCl , константа взаємодії алілтриетиламоній хлориду з хлором, константи прямої і зворотної реакції сульфатування 3-тіолен-1,1-діоксиду. Розраховані невідомі раніше теплоти утворення речовин, ентальпії плавлення та випаровування; дослідним шляхом визначені теплоти розчинення; одержані термохімічні коефіцієнти ключових речовин і теплоти реакцій хлоргідрування 3-тіолен-1,1-діоксиду та сульфатування 3-хлор-4-окситіолен-1,1-діоксиду. Досліджені теплофізичні характеристики розплаву 3-хлор-4-окситіолен-1,1-діоксиду з різними сульфатуючими агентами і одержана оцінка коефіцієнту тепловіддачі. Розроблені методи інженерного розрахунку стаціонарних режимів процесів хлоргідрування 3-тіолен-1,1-діоксиду і сульфатування 3-хлор-4-окситіолен-1,1-діоксиду. Досліджена параметрична чутливість процесу. Чисельними методами розв'язана задача оптимізації одержання продуктів хлоргідрування 3-тіолен-1,1-діоксиду в РНД та показана правомірність використання запропонованих аналітичних виразів для розрахунку оптимальних параметрів. Вибрано оптимальний сульфатуючий агент і визначена оптимальна область сплавлення 3-хлор-4-окситіолен-1,1-діоксиду з кислим сірчанокислим калієм і натрієм. Розроблено оригінальний спосіб одержання 3,4-діхлортіолен-1,1-діоксиду, який дозволяє підвищити продуктивність процесу більше, ніж в 5 разів при практично повному використанні хлору. Розроблені принципові технологічні схеми одержання 3-хлор-4-окситіолен-1,1-діоксиду, 3,4-діхлортіолен-1,1-діоксиду та 1,1-діоксо-3-хлортіолен-1,1-діоксиду сульфату калію (натрію), розглянемо питання апаратурного оформлення. Сформульовані в роботі рекомендації використанні при отриманні дослідних партій 3-хлор-4-окситіолен-1,1-діоксиду і 3,4-діхлортіолен-1,1-діоксиду на ДП КНДБ ДержНДІ хлорпроєкт, ЛУР-3 на дослідній базі УкрНДХіммаш. Академією наук спільно з ДКНТ було рекомендовано впровадження способу одержання ЛУР-3 на промислових підприємствах.

За даними споживачів економічний ефект від впровадження способу оздоблювання тканин препаратом ЛУР-3 з розрахунку на 1 млн.м тканини складає 21 870 крб. При задоволенні Заявки сумарний економічний ефект перевищить 1,7 млн.крб. (в цінах 1989р.).

Опробування роботи. Матеріали дисертації доповідались і обговорюва-

лись на Всесоюзній конференції "Сучасні хімічні та фізико-хімічні методи одвоєння бавовняних тканин", Душанбе, 1980 р.; науково-технічній конференції професорсько-викладацького складу Київського політехнічного інституту, Київ, 1980 р.; конференціях молодих дослідників Відділення нафтохімії ІнФОВ АН УРСР, Київ, 1979, 1980 р.р.; I і III міських конференціях молодих дослідників та фахівців по нафтохімії, Київ, 1981, 1986 р.р.

Публікації. Головний зміст дисертації викладено в 1 тезах, 12 статтях та 1 авторському свідоцтві.

Зміст і об'єм роботи. Дисертація викладена на 211 сторінках машинописного тексту, включаючи 32 малюнки, 24 таблиці і список літератури (129 найменувань). Вона складається з чотирьох розділів, вступу і додатків.

В першому розділі критично розглянуті результати теоретичних і експериментальних досліджень процесів хлорування ненасичених сполук хлорною водою та сульфатування 3-хлор-4-окситіолан-1,1-діоксиду, сформульовані актуальні задачі дослідження. В другому розділі досліджені кінетичні і термохімічні закономірності взаємодії хлору з олефінами у воді, а також синтезу 1,1-діоксо-3-хлортіолан-4-сульфату калію (натрію). В третьому розділі проаналізовані запропоновані математичні моделі хлоргідрування і сульфатування, виконана оптимізація одержання 3-хлор-4-окситіолан-1,1-діоксиду, 3,4-дихлортіолан-1,1-діоксиду та власне ЛУР-3. В четвертому розділі розглянуті питання одержання 3-хлор-4-окситіолан-1,1-діоксиду, 3,4-дихлортіолан-1,1-діоксиду в РНД і ЛУР-3 в РІЗМ, наведені принципові технологічні схеми, сформульовані рекомендації по апаратурному оформленню процесів. Додатки містять робочі програми, написані мовою Фортран IV і адаптовані для ПК, ЕОМ ВЕЛМ-6 і СМ-4; результати дослідно-промислових досліджень: акти напрацювань; розрахунки техніко-економічних показників.

ЗМІСТ РОБОТИ

Закономірності одержання 1,1-діоксо-3-хлортіолан-4-сульфату калію (натрію). Незважаючи на загальне визнання концепції В.О.Сєргучева про можливість реалізації бі- і тримолекулярного механізмів приєднання хлору до олефінів в полярних розчинниках, до недавнього часу при аналізі хлоргідрування виходили виключно з тримолекулярного механізму. Досліджуваний 3-тіолан-1,1-діоксид характеризується помірною реакційною здатністю, але з експерименту витікає (табл.1), що навіть швидкість його хлорування інваріантна концентрації хлор-іонів. Аналогічний висновок

витає з аналізу хлоргідрування алілтриетиламоній хлориду - це менш реакційноздатної сполуки. Отже, є підстави вважати, що хлоргідрування стиролу, високореакційноздатної речовини ($k_2(293)=3,2 \cdot 10^5 \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$), також здійснюється за бімолекулярним механізмом.

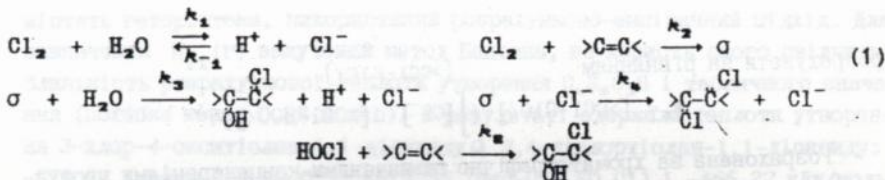
Таблиця 1

Вплив іонів хлору та температури на швидкість хлорування 3-тіолен-1,1-діоксиду і алілтриетиламоній хлориду у воді

$[Cl^-]_0$, моль/л	T, K	$(A)_0 \cdot 10^3$, моль/л	$[C_6H_5O_2S] \cdot 10^3$, моль/л	$[C_6H_5NCl] \cdot 10^3$, моль/л	k_2 , л/(моль · с)
0,10	293,0	0,18	1,99	-	6,00
0,20	293,0	0,18	1,98	-	6,00
0,20	293,0	0,78	1,01	-	7,50
0,10	303,0	0,94	2,01	-	14,50
0,20	303,0	0,93	1,93	-	15,00
5,00	303,0	0,94	1,99	-	14,40
0,10	293,0	0,76	-	0,98	4,80
0,10	293,0	1,08	-	2,09	4,80
0,20	293,0	0,85	-	1,83	4,80
0,10	303,0	0,79	-	2,09	10,50
0,20	303,0	0,78	-	1,83	10,50

Літературні дані стверджують зворотне, але, на нашу думку, прискорення процесу, що спостерігається при введенні іонів хлору, пов'язане з регідролізом хлору. Таким же чином пояснити залежність швидкості хлоргідрування алілтриетиламоній-перхлорату від $[Cl^-]$ неможливо (гідроліз хлору в експерименті повністю пригнічений). Отже, у воді приєднання хлору до ненасичених сполук може здійснюватись як за тримолекулярним, так і за дисоціативним механізмом в залежності від реакційної здатності олефіну. Ними експериментально встановлено, що при значенні константи швидкості реакції взаємодії хлору з олефіном (k_2), що перевищує 5-10 л/(моль · с) при 293 К, має місце дисоціативний механізм, при менших значеннях k_2 - тримолекулярний або, не виключено, обидва механізми одночасно.

В дисертації проаналізовані моделі обох механізмів. В разі дисоціативного - кінетична схема має вигляд



В роботі показано, що константа швидкості витрачення хлору, яку ми спостерігаємо, пов'язана з константами елементарних стадій процесу співвідношенням $k_2 = k_1 \cdot k_2' / k_{-1}$. (k_1, k_{-1}, k_2' - константи швидкості реакцій формування і перетворення π -комплексу). Останнє рівняння схеми (1) слід приймати до уваги для малореакційнодатних олефінів, особливо в разі розведених розчинів. При k_2 (293К) ≥ 100 л/(моль·с) і/або загальному вмісті хлору $A_0 \approx [\text{HOCl}] \geq 10^{-4}$ моль/л реакційним напрямком, що йде через HOCl, можна знехтувати.

Запропонована процедура визначення константи швидкості реакції олефіну з HOCl (k_2) і одержано її значення для реакцій хлоргідрування 3-тіолєн-1,1-діоксиду ($k_{20} = 2,51 \cdot 10^4$ л/(моль·с); $E_2 = 3,71 \cdot 10^4$ Дж/моль) та алілтриетиламоній хлориду ($k_{20} = 6,42 \cdot 10^4$ л/(моль·с); $E_2 = 3,65 \cdot 10^4$ Дж/моль). Зроблено уточнення константи швидкості реакції хлору з 3-тіолєн-1,1-діоксидом ($k_{20} = 6,17 \cdot 10^{11}$ л/(моль·с); $E_2 = 6,16 \cdot 10^4$ Дж/моль), а також знайдені величини $k_{20} = 1,07 \cdot 10^{11}$ л/(моль·с); $E_2 = 5,80 \cdot 10^4$ Дж/моль для алілтриетиламоній хлориду.

Проінтегрувавши залежність концентрації σ -комплексу за часом, одержали рівняння, яке дозволило оцінити константу рівноваги реакції утворення π -комплексу. Знайшли $K_{\pi} \cdot 10^2 = 1,3-1,8$ і $1,2-3,5$ моль/л відповідно для 3-тіолєн-1,1-діоксиду та алілтриетиламоній хлориду.

Використовуючи метод маршрутів, від системи (1) перейшли до сумарних рівнянь, які дозволили виконати аналіз зміни ентальпії при хлоргідруванні. Швидкості сумарних реакцій, виражені через константи системи (1), мають вигляд

$$\begin{aligned}
 d[\text{>C} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array}] / dt = k_2 [\text{Cl}_2] \cdot [\text{>C}=\text{C}] / (1 + k_5 \cdot [\text{Cl}^-]); \\
 d[\text{>C} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{array}] / dt = k_2 \cdot k_5 \cdot [\text{Cl}_2] \cdot [\text{>C}=\text{C}] \cdot [\text{Cl}^-] / (1 + k_5 \cdot [\text{Cl}^-]), \text{ где } k_5 = k_5' / (k_3 [\text{H}_2\text{O}]).
 \end{aligned}$$

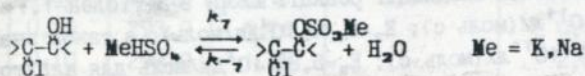
В разі тримолекулярного механізму $k_5 = k_2' / (k_2 [\text{H}_2\text{O}])$ (k_2, k_2' - константи швидкості реакцій π -комплексу відповідно з H_2O та іонами хлору). Відношення швидкостей утворення продуктів хлоргідрування в обох випадках дорівнює величині $k_5 \cdot [\text{Cl}^-]$, тобто питома (на одиницю $[\text{Cl}^-]$) відношення інваріантне механізму реакції. В загальному вигляді значення k_5 можна

розрахувати за рівнянням $[>CCl-ClC<]$

$$k_s = [>CCl-ClC<] \left(\int_0^1 [Cl] \cdot d[>CCl-NOC<] \right)^{-1}$$

Розрахована за хроматографічно визначеними концентраціями продуктів хлоргідридування 3-тіолен-1,1-діоксиду величина $k_s = k_s \cdot [H_2O]$ практично не залежить від температури і складає 9-10, що близько до значення, яке одержав Шиллов Є.О. для етилена та алілового спирту. Таким чином, $k_s \approx 7-10$ - універсальна характеристика процесу хлоргідридування, а моделювання кінетики зводиться до ідентифікації k_2 .

Були проаналізовані можливі способи одержання 1,1-діоксо-3-хлортіолачил-4-сульфату калію (натрію) шляхом хлорування 3-тіолен-1,1-діоксиду в сірчаній кислоті або розчинах її солей, з використанням органічних розчинників (сульфолану, ДМФА, оцтової кислоти). Експериментально встановлено, що найкращим є безпосереднє сплавлення 3-хлор-4-окситіолен-1,1-діоксиду з етилсульфатом калію, але, на жаль, він дефіцитний. Цим зумовлене дослідження одержання ЛУР-3 з використанням гідросульфатів калію та натрію



Експерименти по визначенню констант прямої і зворотної реакцій здійснювали в розчиннику, який добре змішується з водою (сульфолан), та безпосереднім сплавленням інгредієнтів у вакуумі. Аналізуючи відношення початкових швидкостей R_{10} витрачення реагентів при різних мольних співвідношеннях M_1 ($i=1,2,3$) і сталій температурі,

$$R_{20}/R_{10} = (M_2/M_1)^{n_2} \cdot (170,5 \cdot (1 + M_2))^{1-n_2-n_1} / (170,5 + 136 \cdot M_1)^{1-n_2-n_1}$$

$$R_{30}/R_{10} = (M_3/M_1)^{n_2} \cdot (170,5 + 256,6 \cdot M_3)^{1-n_2-n_1} / (170,5 + 136 \cdot M_1)^{1-n_2-n_1}$$

знайшли порядки по $C_6H_4O_2SCl$ і $KHSO_3$ ($n_2=1,08; n_3=1,24$), розраховали значення передекспоненти та енергії активації $k_{70}=1,25 \cdot 10^{16}$ (г/с·моль)^{1,32} $E_7=131,5$ кДж/моль. Використовуючи ЛУР-3 і H_2O ($n_2=n_3=1$) як вихідні реагенти, визначили константу швидкості зворотної реакції $k_{-70} = 5,61 \cdot 10^{12}$ Г/(с·моль); $E_{-7} = 93,6$ кДж/моль. Аналогічно при сульфатуванні гідросульфатом натрію знайшли $n_1=n_2=1$, $k_{70} = 1,32 \cdot 10^{13}$ Г/(с·моль), $E_7 = 106,8$ кДж/моль.

Детально досліджені термохімічні та теплофізичні характеристики синтезу і сульфатування 3-хлор-4-окситіолен-1,1-діоксиду. Через складності експериментального визначення темп утворення хлорохідних, які

містять гетероатоми, використаний розрахунково-емпіричний підхід. Для визначення $H_{f1}(\gamma)$ залучений метод Бенсона, на користь якого свідчить близькість розрахункової теплоти утворення $C_8H_8O_2S$ і табличного значення (похибка менша 0,2% відн.). В результаті одержали теплоти утворення 3-хлор-4-окситіолан-1,1-діоксиду і 3,4-дихлортіолан-1,1-діоксиду: $-579,74$ (транс- $C_8H_7SO_2Cl$); $-575,55$ (цис- $C_8H_7SO_2Cl$) і $-456,22$ кДж/моль ($C_8H_8SO_2Cl_2$). Теплоти плавлення визначені на дериватографі $\Delta H_{плур-3} = 1,3 \cdot 10^2$; $\Delta H_{II}(C_8H_8O_2S) = 3,14$; $\Delta H_{II}(C_8H_7SO_2Cl) = 5,10$; $\Delta H_{II}(C_8H_8SO_2Cl_2) = -3,30$ кДж/моль. Теплоти випаровування розраховані за формулою Трутона в поєднанні з рівнянням Кистяковського $\Delta H_{II}(C_8H_7SO_2Cl) = 89,78$; $\Delta H_{II}(C_8H_8SO_2Cl_2) = 83,83$ кДж/моль. Теплоти розчинення визначені за допомогою мікрокалориметра $\Delta H_{II}(C_8H_8O_2S) = 16,3$; $\Delta H_{II}(C_8H_7O_2SCl) = 24,24$; $\Delta H_{II}(C_8H_8O_2SCl_2) = 32,6$ кДж/моль.

Враховуючи знайдені теплоти утворення і теплоти фазових переходів, визначили термохімічні коефіцієнти ключових речовин $h(c_{12}) = -42,20$; $h(nc_1) = 21,02$; $h(c_8H_8O_2S) = 224,38$ кДж/моль.

Густину еквімолярної суміші хлоргідрину і гідросульфату калію при різних температурах визначили емпірично. Питому теплоємність розраховували за правилом адитивності і одержали для 3-хлор-4-окситіолан-1,1-діоксиду, гідросульфату калія та їх еквімолярної суміші, відповідно, значення 1,832; 1,341 і 1,588 кДж/(кг·град). Знайшли, що коефіцієнт теплопровідності рідкого 3-хлор-4-окситіолан-1,1-діоксиду складає 0,1708, гідросульфату калію - 0,101 Вт/(м·град), теплопровідність розплаву реакційної суміші 0,136 Вт/(м·град). Була визначена в'язкість хлоргідрину ($\eta_{хг} = 3,5n \cdot c/m^2$) і гідросульфату натрію ($\eta_{NaHSO_4} = 0,003n \cdot c/m^2$).

Проаналізувавши за допомогою критеріальних рівнянь подібності гідродинамічні обставини в реакторі-змішувачі, розглянули дві моделі - $Nu = \alpha \cdot d_{зкв} / \lambda = 3,66$ (стабілізований ламінарний режим течії розплаву) і $Nu = 2,35 \cdot 10^{-3} \cdot \lambda \cdot Re \cdot Pr^{-0,18}$ (теплообмін між рідиною і стінкою здійснюється в місці протікання її через зазор між корпусом і робочим органом). В обох випадках величини коефіцієнту тепловіддачі мають один порядок і відповідно дорівнюють $0,5 \cdot 10^2$ і $2,0 \cdot 10^2$ Вт/(м²·град).

Для знаходження Δh реакції і сульфатування використовували мікрокалориметр ДАК-1.1 (табл.2).

Таблиця 2.

Тепловий ефект реакції:

N п/п	Сульфатуєчий агент	Температура досліду °С	Час реакції хв	Концентрація $C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{ClOSO}_2\text{Me}}$ % мас.	Тепловий ефект, ккал/моль
1	$C_2H_5KSO_4$	185	5	12,83	16,5
2	$C_2H_5KSO_4$	185	45	38,74	11,9
3	$C_2H_5KSO_4$	185	60	18,68	10,8
4	$C_2H_5KSO_4$	185	70	37,35	8,1
5	$NaHSO_4$	200	10	61,38	6,3
6	$NaHSO_4$	200	59	23,85	10,2
7	$KHSO_4$	200	7	25,28	6,2

Моделювання та оптимізація одержання 1,1-діоксо-3-хлортіоланіл-4-сульфату калію (натрію). Використовуючи виявлені закономірності, розробили математичний опис процесів хлоргідринування, що здійснюються за дисоціативним та тримолекулярним механізмами. Зокрема, математична модель хлоргідринування 3-тіолен-1,1-діоксиду в РНД має вид

$$d[Cl_2]/d\tau = -4,18 \cdot 10^8 \exp(-5,1 \cdot 10^3/T) \cdot [Cl_2] + 4,02 \cdot 10^7 \exp(-2,1 \cdot 10^3/T) \times \\ \times [HCl]^2 (G \cdot \tau/V + [C_4H_6O_2S] - [C_4H_6O_2S]_0 - [Cl_2]) - 6,17 \cdot 10^{11} \cdot \exp(-7,4 \cdot 10^3/T) \times \\ \times [Cl_2] \cdot [C=C] + G/V;$$

$$d[HCl]/d\tau = 4,18 \cdot 10^8 \exp(-5,1 \cdot 10^3/T) \cdot [Cl_2] - 4,02 \cdot 10^7 \exp(-2,1 \cdot 10^3/T) \times \\ \times [HCl]^2 (G \cdot \tau/V + [C_4H_6O_2S] - [C_4H_6O_2S]_0 - [Cl_2]) + 6,17 \cdot 10^{11} \exp(-7,4 \cdot 10^3/T) \times \\ \times [Cl_2] \cdot [C_4H_6O_2S] / (1 + 0,16 \cdot [HCl]); \quad (2)$$

$$d[C_4H_6O_2S]/d\tau = -6,17 \cdot 10^{11} \exp(-7,4 \cdot 10^3/T) \cdot [Cl_2] \cdot [C_4H_6O_2S] - 2,51 \cdot 10^4 \times \\ \times \exp(-4,4 \cdot 10^3/T) \cdot (G\tau/V + [C_4H_6O_2S] - [C_4H_6O_2S]_0 - [Cl_2]) \cdot [C_4H_6O_2S];$$

$$4,18 \cdot dT/d\tau = 34,94 \cdot G \cdot T_{\text{хл}}/V - 42,2 \cdot \left\{ -4,18 \cdot 10^8 \cdot \exp(-5,1 \cdot 10^3/T) \cdot [Cl_2] + \right. \\ \left. + 4,02 \cdot 10^7 \exp(-2,1 \cdot 10^3/T) \cdot [HCl] (G \cdot \tau/V + [C_4H_6O_2S] - [C_4H_6O_2S]_0 - [Cl_2]) \right\} + \\ + 6,17 \cdot 10^{11} \cdot \exp(-7,4 \cdot 10^3/T) \cdot [Cl_2] \cdot [C_4H_6O_2S] \cdot (-42,2 - 3,36 \cdot [HCl]) \times \\ \times (1 + 0,16 \cdot [HCl])^{-1} - 53,86 \cdot 10^5 \cdot \exp(-4,5 \cdot 10^3/T) \cdot [C_4H_6O_2S] \cdot (G \cdot \tau/V + \\ + [C_4H_6O_2S] - [C_4H_6O_2S]_0 - [Cl_2]).$$

При орієнтації на переважне одержання 3,4-діхлортіолан-1,1-діоксиду модель спрощується - $(G \cdot \tau/V + [C_4H_6O_2S] - [C_4H_6O_2S]_0 - [Cl_2]) = 0$. В разі три-

молекулярного механізму кінетика процесу описується такою системою диференціальних рівнянь

$$\begin{aligned}
 d[Cl_2]/dt &= -\kappa_1 [Cl_2] + \kappa_{-1} [HCl]^2 ([>C=C<] - [>C=C<]_0 - [Cl_2] + [Cl_2]_0) \\
 &+ [HOC1]_0 - \kappa_2 [Cl_2] \cdot [>C=C<] + \kappa_2 \kappa_5 \cdot [Cl_2] \cdot [HCl] \cdot [>C=C<]; \\
 d[HCl]/dt &= \kappa_1 [Cl_2] - \kappa_{-1} [HCl]^2 ([>C=C<] - [>C=C<]_0 - [Cl_2] + [Cl_2]_0) + \\
 &+ [HOC1]_0 + \kappa_2 [Cl_2] \cdot [>C=C<]; \\
 d[>C=C<]/dt &= -\kappa_2 [Cl_2] \cdot [>C=C<] - \kappa_6 ([>C=C<] - [>C=C<]_0 - [Cl_2] + [Cl_2]_0) + \\
 &+ [HOC1]_0 \cdot [>C=C<]) - \kappa_2 \kappa_5 [Cl_2] \cdot [>C=C<] [HCl].
 \end{aligned} \tag{3}$$

Розв'язок систем рівнянь (2-3) аналітично одержати неможливо. Використання стандартного математичного забезпечення ЕС ЕОМ призводить до неприпустимо великих похибок. Аналіз розв'язку рівнянь моделі на ВЕЛМ-6 показав, що програми, які базуються на методах Рунге-Кутти різних порядків, Норсика, Мерсона, Адамса, не можуть бути рекомендовані для розв'язування рівнянь (2-3). Доцільне використання методу Піра (програма DE23R), при розв'язуванні на невеликому проміжку часу (до 10 хв.) може бути використана одна з версій методу Рунге-Кутти-Фельберга (програма RKF-45). Доповнення математичної моделі (2) рівнянням матеріального балансу по HOC1 дещо спрощує числовий аналіз процесу і розширює діапазон використання програми RKF-45.

Досліджуючи яacobian рівнянь кінетики бімолекулярного приєднання

$$\begin{vmatrix}
 -\kappa_1 - \kappa_2 [>C=C<] - \lambda & 2\kappa_{-1} [HCl] \cdot [HOC1] & -\kappa_2 [Cl_2] & -\kappa_1 [HCl]^2 \\
 \kappa_1 + \kappa_2 [Cl_2] \cdot [>C=C<] x & -2\kappa_{-1} [HCl] \cdot [HOC1] - \kappa_2 [Cl_2] x & \kappa_2 [Cl_2] x & -\kappa_1 [HCl]^2 \\
 x(1 + \kappa_5 [HCl])^{-1} & -\kappa_2 \kappa_5 [Cl_2] \cdot [>C=C<] x & x(1 + \kappa_5 [HCl]) & \\
 & x(1 + \kappa_5 [HCl])^{-2} - \lambda & & \\
 -\kappa_2 [HOC1] & 0 & -\kappa_2 [Cl_2] \cdot \kappa_6 [HOC1] - \lambda & -\kappa_6 [HOC1] \\
 \kappa_1 & -2\kappa_{-1} [HCl] \cdot [HOC1] & -\kappa_6 [HOC1] & \kappa_1 [HCl]^2 - \kappa_6 [>C=C<] - \lambda
 \end{vmatrix}$$

хлору до олефінів у воді, встановили, що при $\kappa_2 = (10^2 - 10^5) \text{ л/моль} \cdot \text{с}$ коефіцієнт жорсткості знаходиться в діапазоні $10^6 - 10^9$ (для 3-тіолен-1,1-діоксиду - 10^6). Отже, жорсткість - атрибут математичних моделей процесів хлоргідридування, зумовлена ця властивість значною різницею між константами реакцій регідролізу хлору, його приєднання до подвійного зв'язку, з одного боку, та κ_1 , κ_2 - з другого.

Вірогідність математичної моделі (2) оцінили зіставленням розрахункових даних з експериментальними, одержаними в промисловому реакторі ($V=600 \text{ л}$, $G/V=30-35 \text{ кг/(год} \cdot \text{м}^3)$, $n=600 \text{ об/хв}$). Відносна похибка не пе-

ревищує 10%. В адіабатичних умовах ($V=0$, Бл, $G=4\cdot 5\cdot 10^{-5}$ моль/с, $T_0=296$ К [$C_4H_8O_2S$] $_0=0,15$ моль/л) максимальна похибка складає 4-5%. Варіанти витратів хлору - $G=2,5\cdot 10^{-8}+2,48\cdot 10^{-11}\tau$ ($0\leq\tau\leq 600$ с); $G=3,6\cdot 10^{-8}$ ($600\leq\tau\leq 1980$ с) і $G=3,6\cdot 10^{-8}-2,8\cdot 10^{-11}\tau$ ($1980\leq\tau\leq 2160$ с), виконали хлорування 3-тіолєн-1,1-діоксиду в соляній кислоті. Відхилення розрахункового значення температури реакційного середовища від експериментально знайденого $\leq 12\%$. Маса одержаного 3,4-діхлортіолєн-1,1-діоксиду - 12,5г, за розрахунком - 13,86 г.

Оптимізація одержання хлоргідрину виконана при дослідженні зміни прибутку (ΔS), що реалізується в одиниці реакційного об'єму (V).

$$\frac{\Delta S}{V} = (W_5 + W_7) \cdot ([>C=C<] - [>C=C<]_0) + (W_6 + W_7) \cdot \frac{Cl}{OH} \quad (4)$$

де W_5, W_6, W_7 - вартісні коефіцієнти, відповідно, 3-тіолєн-1,1-діоксиду, 3-хлор-4-окситіолєн-1,1-діоксиду і 3,4-діхлортіолєн-1,1-діоксиду. Аналіз виразу (4) виконано при чисельному розв'язку моделі (2), для чого була створена програма, що включає модулі розрахунку поточних концентрацій та значення критерію.

Враховуючи конкретну кон'юнктуру, оптимальне значення початкової концентрації олефіну можна розрахувати, виходячи з оптимізації часу реакції, аналізуючи при цьому повний графік роботи в РНД (з урахуванням підготовчих операцій і розвантаження реактора). Так, для реактора об'ємом $0,63$ м³ при подачі хлору на границі його проскакування оптимальний час складає $1,75\cdot 10^3$ с, оптимальне значення початкової концентрації 3-тіолєн-1,1-діоксиду - $0,38$ кмоль/м³.

Використовуючи посилку, що практично завжди реалізується в РНД, про пригнічення гідролізу хлору хлористим воднем, який нагромаджується одночасно з цільовим продуктом, задачу оптимального одержання хлоргідринів розв'язали аналітично. За допомогою підстановки в вираз (4) залежності $[C_4H_7SO_2Cl]$ від часу в явному вигляді перейшли до рівняння для обчислення прибутку, що реалізується в одиниці реакційного об'єму.

$$\frac{\Delta S}{V} = (W_5 + W_7)G\tau/V + (W_6 + W_7) \left(-1/\kappa_5 + \sqrt{(1/\kappa_5)^2 + 2G\tau/V/\kappa_5} \right) \quad (5)$$

В такому разі прибуток, що реалізується в одиниці реакційного об'єму, не залежить від реакційної здатності конкретного олефіну і є функцією лише технологічних параметрів. В часі ця залежність має екстремальний характер, що дозволяє розрахувати оптимальний час реакції

$$\tau^{opt} = \frac{1}{2G\kappa_5/V} \left[\left(\frac{W_6 + W_7}{W_5 + W_7} \right) - 1 \right] \quad (6)$$

Оптимальний час реакції, розрахований за співвідношеннями (2,4), складає $4,1 \cdot 10^3$ с, за виразом (6) - $4,9 \cdot 10^3$ с, що свідчить про правомірність використання аналітичних виразів для обчислення і оптимізації процесів хлоргідридування. При цьому суттєво спрощується максимізація прибутку, який реалізується в одиниці часу з урахуванням допоміжних операцій, - розв'язок задачі зводиться не до інтегрування диференціального рівняння Аріса, а до обчислення оптимального часу реакції за алгебраїчним виразом.

Використання виявлених закономірностей дозволило суттєво покращити показники хлоргідридування 3-тіолен-1,1-діоксиду в РНД: продуктивність одиниці реакційного об'єму по 3-хлор-4-окситіолен-1,1-діоксиду виросла майже в 4 рази, вміст діхлориду знизився до 0,1-1 %.

При одержанні діхлоридів критерій має вигляд $\Delta S/V = ([>C=C<]_0 - [>C=C<]) \left\{ -W_5 + (W_7 \cdot \kappa_2 [HCl] - W_6) (1 + \kappa_5 [HCl])^{-1} \right\}$ і задача максимізації прибутку у цьому випадку зводиться до збільшення початкової концентрації олефіну і ступеню його перетворення. При підвищенні температури збільшується константа швидкості витрачання хлору, але зменшується його концентрація через пониження розчинності і швидкість процесу помітно падає. З метою визначення залежності інтенсивності процесу від температури проаналізовано результати числового інтегрування системи (2) при $T = 275-313$ К для різних олефінів ($\kappa_2 = 1 \cdot 10^7$ л/(моль·с)). Виявилось, що незалежно від κ_2 , гранично допустимі витрати хлору збільшуються пропорційно підвищенню температури.

Досліджена параметрична чутливість процесу. Побудовані залежності $[H^+] = f(\tau)$, $T = f(\tau)$ при різних значеннях $[C_3H_4O_2S]_0$, G/V , T_{XL} , T . Визначені діапазони можливої лінеаризації. Для РНД лінійна залежність має місце при зміні G/V від $12,63 \cdot 10^{-5}$ до $14,63 \cdot 10^{-5}$ кмоль/м³ $[C_3H_4O_2S]_0$ від 0,37 до 0,39 л/моль, T_0 від 273 до 277 К і T_{XL} від 255 до 257 К. Найбільшої уваги з позиції керування заслуговують канали $G/V \rightarrow T$, $G/V \rightarrow [H^+]$, $T_0 \rightarrow T$, $T_{XL} \rightarrow T$.

Для стадії сульфатування, вибравши за критерій оптимальності величину продуктивності по цільовому продукту з урахуванням обмежень на непродуктивні витрати реакційної маси $Y = \frac{m}{\Delta G}$, в факторному просторі температура-тиск-мольне співвідношення симплексним методом визначена оптимальна область сульфатування 3-тіолен-1,1-діоксиду. Кращий результат досягається в вершині (204,26°; 1,75 мм рт ст; 1,04). Аналогічно виконана оптимізація сплавлення хлоргідриду з гідросульфатом натрію. В цьому випадку область оптимальних значень керуваних параметрів ширша,

критерій оптимальності досягає більшого значення, суттєво вища і концентрація цільового продукту (у 1,5-2 рази). Таким чином, вибір на користь $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ як сульфатуючого агенту не викликає сумнівів.

Для оптимальної області сульфатування 3-хлор-4-окситіолан-1,1-діоксиду розроблено математичний опис. Зону реакції при моделюванні розглядали в вигляді сукупності дільниць, де послідовно реалізується розігрівання вихідної суміші до $T_{\text{пл}}$, її плавлення і власне хімічна взаємодія реагентів. Оскільки процес проходить при високій температурі і низькому тиску, в підстави вважати, що вода, яка утворюється під час реакції, миттєво зникає і призводить до додаткової зміни концентрацій інгредієнтів системи. З урахуванням цієї обставини математичний опис має вигляд

$$w \frac{dx}{dt} = 1,25 \cdot 10^{16} \cdot \exp\left(-\frac{15,8 \cdot 10^3}{T}\right) \cdot \frac{(1-x)^{1,08} \cdot (M-x)^{1,24}}{(170,61 + 136,17M - 18x)^{-1,32}} \quad (7)$$

$$c_p w \frac{dT}{dt} = -1,25 \cdot 10^{16} (2259 \cdot 10^3 + 2332T) \cdot \frac{(1-x)^{1,08} \cdot (M-x)^{1,24}}{(170,61 + 136,17M - 18x)^{1,318}} \times$$

$$\times \exp\left(-\frac{15,8 \cdot 10^3}{T}\right) + \alpha F \cdot \frac{62,72 \cdot (1 + 0,7981M)}{(T_T - T)}$$

Розв'язок рівнянь (7) одержано з допомогою програми РКР-45. Він досліджений при $\alpha F = 10 - 100$; $M = 1,73$; $T_T = 473$ і 483K . Виходячи з перетворення реагентів і коефіцієнту заповнення, які реалізуються на практиці, знайшли $\alpha = 175 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{град})$, що добре узгоджується з одержаною раніше величиною. В умовах дослідно-промислового реактора АШ-75 кінцевий продукт містить препарат з концентрацією 57-63% - розрахункова величина складає 59,6%. Про спроможність математичного опису (7) свідчить також задовільний збіг розрахункової довжини дільниці розігрівання суміші від T_0 до $T_{\text{пл}}$ ($l = 0,075 \text{ м}$) і довжини дільниці плавлення $\delta = 0,083 \text{ м}$.

Питання виробництва ЛУР-3. Одержані під час дослідження результати перевірені в дослідно-промислових умовах. На Дослідному заводі КНДФ ДержДІІ Хлорпроект була створена установка потужністю 37 т хлоргідрину за рік. В результаті напрацювань показана безперспективність застосування акцептора HCl , експериментально підтверджена можливість керування виходом і селективністю процесу шляхом реалізації рекомендованих значень початкової концентрації 3-тіолан-1,1-діоксиду і швидкості підведення хлору. З виходом цільового продукту 88-98% одержано 840 кг 3-хлор-4-окситіолан-1,1-діоксиду.

При одержанні діхлоридів високий вихід цільового продукту забезпечується високою концентрацією іонів хлору в розчині. Проаналізовані можливі донори хлор-іонів і розроблений оригінальний спосіб одержання

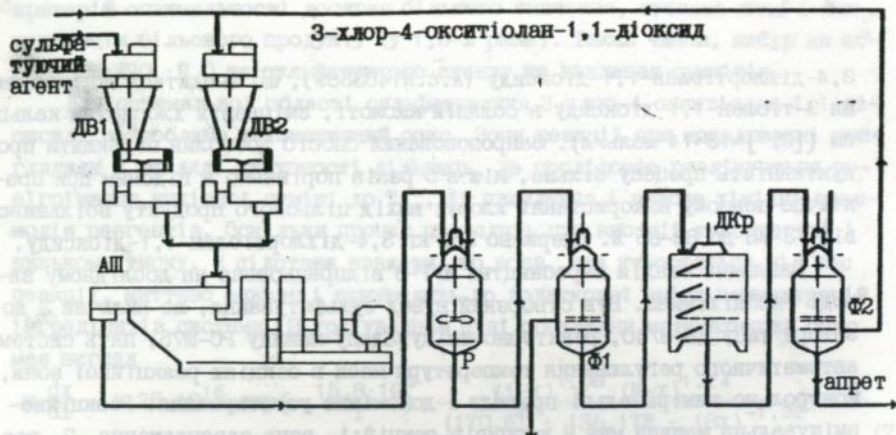
3,4-діхлортіолан-1,1-діоксиду (А.с.№1403589), що зводиться до хлорування 3-тіолен-1,1-діоксиду в соляній кислоті, зміщеній хлористим кальцієм ($[Cl^-]=13-14$ моль/л). Запропонований спосіб дозволив підвищити продуктивність процесу більше, ніж в 5 разів порівняно з відомим при практично повному використанні хлору; вихід цільового продукту збільшився від 73-75 до 82-85 %. Одержано 250 кг 3,4-діхлортіолан-1,1-діоксиду.

Заклучна стадія виробництва ЛУР-3 відпрацьована на дослідному заводі УкрНДІхімаш. Був створений вузол сульфатування, що включає 2 дозатори типу ДВ-8/40, реакторно-змішувальну машину РС-Ш75, п'ять систем автоматичного регулювання температури маси в секціях реакційної зони, контрольно-вимірвальні прилади і допоміжне устаткування. Реакційно-змішувальна машина має 8 корпусів-секцій: 1- зона завантаження, 2- перша дільниця захисту реакційної зони від атмосфери, 3-7 - зона реакції, 8- друга дільниця захисту реакційної зони від атмосфери, зона розвантаження. Зона реакції через отвори в 4 і 6 зонах зв'язана з вакуумним насосом. Для запобігання попадання вологи в насос перед ним встановлено холодильник і збірник конденсату. Всередині корпусів розміщені два шнеки, які знаходяться у безазорному зчепленні. Виготовлено понад 600 кг препарату ЛУР-3, який був успішно випробуваний на Глухівському, Донецькому і Херсонському бавовняних комбінатах.

В результаті запропонована принципова технологічна схема виробництва ЛУР-3 (мал.1). Установа повинна включати вузли, що послідовно реалізують підготовку 3-тіолен-1,1-діоксиду, його хлорування і сульфатування 3-хлор-4-окситіолан-1,1-діоксиду.

Схема одержання продуктів хлоргідрування принципово повинна включати реакційний вузол і вузол виділення цільового продукту. При орієнтації на переважне одержання хлоргідринів необхідний вузол регенерації розчинника. Проаналізувавши можливі способи, найбільш прийнятним признали використання електродіалізної установки. Хлорування можна проводити в емальованому апараті з мішалкою, подаючи газоподібний хлор через барботер. Установа для хлорування повинна включати друк-фільтри і устаткування для нейтралізації шкідливих стоків і викидів; необхідну температуру в апараті можна підтримувати холодоагентом.

Виходячи з потреби 4000 т препарату ЛУР-3 на рік, виконано техніко-економічний аналіз промислового виробництва. За даними ЦНДІБП, НІОНІФ і Мінлегпрому економічний ефект від запровадження ЛУР-3 з розрахунку на 1 млн м тканини складе 21,87 тис.крб. Таким чином, при задоволенні Заявки очікуваний економічний ефект (в цінах 1989 р.) перевищить 1,7 млн крб.



Мал. 1. Принципова технологічна схема одержання ЛУР-3.

ВИСНОВКИ

1. Вперше виконано систематизоване дослідження закономірностей синтезу 1,1-діоксо-3-хлортіоланіл-4-сульфату калію(натрію). Виходячи з аналізу процесів хлоргідрування 3-тіолен-1,1-діоксиду, алілтриетиламоній хлориду та алілтриметиламоній-перхлорату, показано, що приєднання хлору до олефінів у воді, як і в інших полярних розчинниках, в залежності від реакційної здатності ненасиченої сполуки може здійснюватись за тримолекулярним і дисоціативним механізмами.

2. Створені математичні моделі процесів хлоргідрування, що здійснюються за бі- і тримолекулярним механізмами. Встановлено залежність між константами швидкості реакції, які ми спостерігаємо, і константами елементарних стадій. Показано, що питоме (на одиницю $[HCl]$) відношення швидкостей утворення хлоргідрину та діхлориду стає і інваріантне механізму процесу, а ідентифікація моделі кінетики хлоргідрування зводиться до визначення константи швидкості реакції хлору з олефіном. Показана необхідність врахування гіпохлорування для слабореакційних сполук.

3. Визначені константи швидкості реакції 3-тіолен-1,1-діоксиду і алілтриетиламоній хлориду з хлором та з $HOCl$. Знайдені теплоти утворення хлоргідрину і діхлориду 3-тіолен-1,1-діоксиду, теплоти фазових переходів 3-тіолен-1,1-діоксиду та продуктів його хлоргідрування, розраховані теплові ефекти реакції і термодинамічні коефіцієнти ключових

речовин. Показана вірогідність математичного опису хлоргідринування 3-тіолан-1,1-діоксиду в неізотермічних умовах.

4. Встановлено, що математичні моделі, які описують приєднання хлору до олефіну за бімолекулярним механізмом, являють собою жорсткі системи диференціальних рівнянь. Одержано кількісні характеристики жорсткості моделей. Показана доцільність використання для числового аналізу методу Гіра (програма DE23R) і Рунге-Кутти-Фельберга (програма РКР-45)

5. Чисельно виконана оптимізація процесу хлоргідринування 3-тіолан-1,1-діоксиду (підвищена продуктивність одиниці реакційного об'єму по 3-хлор-4-окситіолан-1,1-діоксиду майже в 4 рази, вміст 3,4-діхлортіолан-1,1-діоксиду знижено до 0,1-1 %). Розроблені аналітичні вирази для розрахунку оптимальних режимів одержання хлоргідринів і діхлоридів в РИНД. Запропоновано оригінальний спосіб отримання 3,4-діхлортіолан-1,1-діоксиду, який дозволив збільшити продуктивність процесу в 5 разів при практично повному використанні хлору.

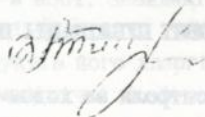
6. Проаналізовано різні способи одержання 1,1-діоксо-3-хлортіоланіл-4-сульфату калію(натрію) і показано переваги сплавлення 3-хлор-4-окситіолан-1,1-діоксиду з кислим сірчанокислим калієм (натрієм). Виявлена оптимальна область проведення реакції і вибрано кращий сульфатуючий агент. Визначено константи швидкості прямої і зворотної реакції, обчислено теплові ефекти взаємодії 3-хлор-4-окситіолан-1,1-діоксиду з KHSO_4 і $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, коефіцієнт тепловіддачі дільниці "стінка - розплав", розроблено математичний опис процесу сульфатування в реакційному пристрої зі змінною масою.

7. Розроблено принципову технологічну схему одержання препарату ЛУР-3, перевірено її основні вузли, напрацьовано партії 3-хлор-4-окситіолан-1,1-діоксиду (понад 800 кг, в тому числі 205 кг з вмістом побічного продукту менше 1%), 3,4-діхлортіолан-1,1-діоксиду (250 кг) і препарату ЛУР-3 (понад 600 кг). Виконано техніко-економічний аналіз одержання ЛУР-3. Сформульовано рекомендації по його промислового отримання. Очікуваний економічний ефект (в цінах 1989 р.) перевищить 1,7 млн крб.

ГОЛОВНІ ПУБЛІКАЦІЇ ПО ТЕМІ ДИСЕРТАЦІЇ

- 1.0 способе контролю за ходом реакції хлорирования сульфолена-3/ Л.Н. Шкарацута, И.А.Манва, Л.А.Тиханко, В.Т.Скляр, П.Н.Галич и др.//Нефтеперераб.и нефтехимия.- Киев:Наук.думка,1980.- Вып.18.- С.12-16.
- 2.Новые препараты заключительной отделки хлопчатобумажных тканей и

- перспективы промышленного производства / Л.Н.Шкарапута, В.Т.Скляр, Т.Э.Безменова, Д.Н.Усенко, Л.А.Тищенко, Л.П.Матяш // Тезисы Всесоюзной конференции "Современные химические и физико-химические методы отделки хлопчатобумажных тканей". - Душанбе, 1980.
3. К вопросу о получении 3-хлор-4-оксисульфолана / Л.Н.Шкарапута, Л.А.Тищенко, В.Т.Скляр и др. // Хим.технология. -1981.- №3.- С.32-34.
 4. Математическая модель процесса хлорирования сульфолана-3 в воде / Л.Н.Шкарапута, В.Т.Скляр, Л.А.Тищенко, А.В.Кононов и др. // Докл.АН УССР. Сер.Б.- 1982 - №10.- С.51-54.
 5. Оптимизация процесса получения 3-хлор-4-окситиолан-1,1-диоксида / Л.Н.Шкарапута, А.В.Кононов, В.Т.Скляр, Л.А.Тищенко, В.В.Даниленко // Докл.АН УССР. Сер.Б.-1984.-№ 4. - С. 53-55.
 6. Термохимические соотношения при получении 3-хлор-4-оксисульфолана /Л.Н.Шкарапута, Л.А.Тищенко, А.В.Кононов, В.Т.Скляр, В.В.Даниленко //Нефтеперераб.и нефтехимия.-Киев:Наук.думка,1984.-Вып.26.-С.57-58
 7. Исследование процесса получения 3-хлор-4окситиолан-1,1-диоксида как объекта управления / Л.Н.Шкарапута, А.В.Кононов, В.В.Даниленко, В.Т.Скляр, Л.А.Шевченко, Л.А.Тищенко //Хим.технология.-1984.-№ 5.-С.57-58.
 8. Исследование процесса получения 3,4-дихлортиолан-1,1-диоксида/ Л.Н.Шкарапута, А.В.Кононов, Л.А.Тищенко и др. // Нефтеперераб.и нефтехимия.- Киев:Наук.думка,1987.- Вып.32.- С.18-21.
 9. А.с. 1403589 СССР, МКИ³ С 07D 333/48. Способ получения 3,4-дихлортиолан-1,1-диоксида /Л.Н.Шкарапута, А.В.Кононов, В.Т.Скляр, Е.С.Сидорова, В.В.Даниленко, Л.А.Тищенко, Д.Н.Усенко // Не публикуется.
 10. Хлорирование ненасыщенных соединений в водной среде /Л.Н.Шкарапута, А.В.Кононов, Л.А.Тищенко и др. //Докл.АН УССР.- 1987.№2.- С53-55.
 11. Технологія хлорідринування /Л.М.Шкарапута, О.В.Кононов, Л.О.Тищенко, В.Т.Скляр // Вісник АН УРСР.- 1988.- №12.- С.60-67.
 12. Оптимальные режимы процессов хлоргидринирования /Л.Н.Шкарапута, А.В.Кононов, Л.А.Тищенко и др. // Хим.технология.- 1989.- №6.- С.84-87.
 13. Шкарапута Л.Н., Кононов А.В., Тищенко Л.А. Присоединение хлора к олефинам в воде//Нефтеперераб.и нефтехимия.- Киев: Наук.думка, 1991.- Вып.41. С.67-70.
 14. Малотоннажная химия, технологические аспекты / Л.Н.Шкарапута, В.Т.Скляр, А.В.Кононов, Л.А.Тищенко // Хим.пром.-1992.-№8.-С.446-451.



ЛНБ ім. В. Стефанива
АН України

459865

AV 29.074