

PREPARATION AND REDUCTION OF ENAMINES OF SIX-MEMBERED HYDROGENATED HETEROCYCLIC 4-KETONES CONTAINING OXYGEN, NITROGEN AND SULPHUR

S. A. VARTANIAN and E. A. ABGARIAN

Several pyrrolidinic, morpholinic and piperidinic enamines of substituted tetrahydropyran-4-one, tetrahydrothiopyran-4-one and 4-piperidone have been prepared and subsequently reduced with anhydrous formic acid.

The biological properties of the salts of the obtained compounds have been tested.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M. E. Herr, F. W. Heyl, J. Am. Chem. Soc., 74, 3627 (1952).
2. a. R. Fusco, C. Blanchetty, S. Rossy, Gazz. Chim. Ital., 91, 825 (1961).
b. Gy. Ossbach, D. Szabo, M. E. Vital, Acta chim. sci. Hung., 95, 273 (1977).
3. N. J. Leonard, V. W. Gash, J. Am. Chem. Soc., 76, 2681 (1954).
4. M. Charles, G. Descotes, J. Martin, Y. Qureau, Bull. Soc. Chim. Fr., 10, 4159 (1968).
5. С. А. Вартанян, Э. А. Абгарян, Арм. хим. ж., 25, 609 (1972).
6. N. J. Leonard, A. S. Hey, R. W. Fulmer, V. W. Gash, J. Am. Chem. Soc., 77, 439 (1955).
7. J. A. Marchall, W. S. Johnson, J. Org. Chem., 28, 421 (1963).
8. P. L. Benneville, J. H. Macartuey, J. Am. Chem. Soc., 72, 3073 (1950).
9. Н. В. Каверина, Фармакол. и токсикол., 21, 39 (1958).

Армянский химический журнал, т. 37, № 5, стр. 323—329 (1984 г.)

УДК 66.066 : 547.392.002.68 : 62—404.278

РАЗДЕЛЕНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ОТ ПОЛИМЕРНЫХ ВЕЩЕСТВ В ОТХОДАХ ПРОИЗВОДСТВА ХЛОРОПРЕНА ИЗ БУТАДИЕНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЖИДКИХ МЕМБРАН

Г. С. ГРИГОРЯН, Э. М. АСАТРЯН, А. Ц. МАЛХАСЯН и
Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 2 VI 1983

Показана возможность разделения низкомолекулярных хлорорганических соединений от полимерных веществ в отходах производства хлоропрена из бутадиена с использованием жидких мембран. Варьированием условий эксперимента найдены оптимальные условия разделения. Установлено, что экстрагированные вещества легко и количественно отделяются из растворителей перегонкой, а последние после регенерации практически не теряют эффективности при повторном использовании.

Табл. 3, библиограф. ссылок 3.

В производстве хлоропрена из бутадиена в НПО «Наирит» в больших количествах образуются хлорорганические отходы (основными компонентами которых являются изомерные хлоропрены, дихлорбутены и полимерные вещества) [1], в настоящее время подвергающиеся сжиганию. Ректификация указанных отходов с целью отделения легкокипящих хлорорганических соединений связана с определенными затруднениями: полимеризация хлоропренов в условиях перегонки, забивка оборудования и др. Поэтому нахождение путей извлечения ценных хлорорганических соединений из отходов представляет несомненный практический интерес.

Весьма эффективным способом разделения органических соединений является метод, предложенный Ли [2], сущность которого заключается в селективном проницании веществ через жидкую мембрану, образованную поверхностно-активным веществом (ПАВ) и водой. На основании этого нами сделана попытка извлечь низкомолекулярные хлорорганические вещества из указанных отходов. Однако в отличие от [2, 3] плотность эмульсии, образованной хлорорганическими отходами и водным раствором ПАВ, больше плотности растворителей, поэтому эмульсия прикапывается к растворителям сверху.

Изучение диффузии низкомолекулярных соединений в растворитель из отходов дегидрохлорирования 3,4-дихлор-1-бутена («в» [1]) с начальной концентрацией полимерных веществ 30% показало, что при продолжительности разделения ≥ 30 мин эффективность разделения практически не зависит от времени прикапывания (табл. 1).

Факт уменьшения эффективности разделения при сокращении продолжительности до < 30 мин, по-видимому, объясняется тем, что при увеличении скорости прикапывания на поверхности растворителя образуется слой эмульсии, стекающий по стенкам колонки, вследствие чего контакт эмульсии с растворителем резко сокращается. Поэтому скорость прикапывания выбирается таким образом, чтобы капли эмульсии, проходя через растворитель, не сливались. Это обеспечивает максимальный контакт между эмульсией и растворителем.

С целью нахождения оптимальных условий разделения изучено влияние количества ПАВ. Оказалось, что в отсутствие ПАВ диффузия низкомолекулярных соединений составляет всего 7% (табл. 1). При применении в качестве ПАВ пентадецилсульфата натрия (Е-30) диффузия резко возрастает, однако увеличение его количества до более чем 0,005 вес. частей от воды приводит к снижению селективности, т. е. к попаданию полимерных веществ в растворитель.

Исходя из этого оптимальным количеством ПАВ представляется минимальное его количество (0,005 вес. частей) для образования стойкой эмульсии, не разрушающейся при прохождении через растворитель.

Изучением влияния различных ПАВ на процесс разделения низкомолекулярных веществ из отходов установлено, что эффективность используемых ПАВ уменьшается в ряду: Е-30 > додецилсульфат натрия (К-30) > натриевая соль продукта конденсации 2-нафталисульфокислоты с формальдегидом (ламар) > сапонин > *n*-дециловый спирт > *n*-бу-

тиловый спирт > (C₁₀₋₁₆-алкил) диметилбензиламмоний хлористый (катамин АБ).

Таблица 1

Разделение низкомолекулярных хлорорганических соединений из отходов „в“

Время разделения, мин	Состав эмульсии — отходы : вода : ПАВ, вес. части	Соотношение эмульсия : растворитель, вес. части	ПАВ	Растворитель	Начальная концентрация полимеров в отходах, %	Кол-во экстрагированных низкомолекулярных веществ из отходов в растворителе, %
30	1:2:0	3:1	—	ВМ-4	30	7*
15	1:2:0,005	3:1	Е-30	.	30	19
30	1:2:0,005	3:1	.	.	30	28
60	1:2:0,005	3:1	.	.	30	28
120	1:2:0,005	3:1	.	.	30	28
30	1:2:0,002	3:1	.	.	30	15
30	1:2:0,01	3:1	.	.	30	33*
30	1:2:0,015	3:1	.	.	30	38*
30	1:2:0,02	3:1	.	.	30	42*
30	1:1:0,0025	3:1	.	.	30	31
30	1:1,5:0,0038	3:1	.	.	30	30*
30	1:3:0,0075	3:1	.	.	30	24
30	1:4:0,01	3:1	.	.	30	20
30	1:2:0,005	3:0,5	.	.	30	18
30	.	3:2	.	.	30	32
30	.	3:4	.	.	30	36
30	.	3:1	К-30	.	30	26
30	.	3:1	ламар	.	30	24
30	.	3:1	н-бутиловый спирт	.	30	11
30	.	3:1	н-дециловый спирт	.	30	15
30	.	3:1	сапонин	.	30	23
30	.	3:1	катамин АБ	.	30	10
30	.	3:1	Е-30	ВМ-5	30	26
30	.	3:1	.	Т-750	30	18
30	.	3:1	.	толуол	30	8
30	.	3:1	.	ВМ-4	50	14
30	.	3:1	.	.	10	39

* Наблюдается попадание полимерных веществ в растворитель.

Таким образом, количество экстрагированных низкомолекулярных соединений в случае применения анионных ПАВ больше по сравнению с катионными и неионогенными ПАВ.

Исследование эффективности различных растворителей в процессе разделения показало существенную роль их плотности и вязкости, влияющих на время пребывания капли эмульсии в растворителе, что согласуется с данными [3].

Определялась также эффективность разделения низкомолекулярных соединений из отходов в зависимости от начального содержания в них полимерных веществ. Как и следовало ожидать, уменьшение концентрации полимерных веществ в отходах приводит к резкому увеличению диффузии хлорорганических веществ (табл. 1).

Варьирование соотношения растворителя и эмульсии, а также ее состава показало, что при уменьшении количества водного раствора ПАВ происходит частичное попадание полимерных веществ в растворитель вследствие неустойчивости капель эмульсии. Увеличение количества водного раствора ПАВ приводит к уменьшению эффективности разделения, что, по-видимому, объясняется изменением толщины водного слоя мембраны. Установлено также, что увеличение количества растворителя повышает эффективность разделения, однако использование больших количеств растворителя затрудняет регенерацию последнего и выделение хлорорганических веществ.

С целью максимального извлечения низкомолекулярных соединений из отходов нами проведена рециркуляция эмульсии через обработанный и свежий растворители (табл. 2).

Таблица 2

Многократное использование растворителя и раствора ПАВ при разделении потока отходов «в» (ПАВ — Е-30, растворитель — ВМ-4)

Цикл	Содержание полимеров в отходах в начале цикла, %		Соотношение отходы: водный раствор ПАВ: растворитель в начале цикла		Количество экстрагированных веществ за цикл, %	
	со свежим растворителем	с использованным растворителем	со свежим растворителем	с использованным растворителем	со свежим растворителем	с использованным растворителем
I	30	30	1:2:1	1:2:1	28	28
II	42	42	0,72:2:1,28	0,72:2:1,28	42	42
III	52	52	0,58:2:1,42	0,58:2:1,42	49	47
IV	59	57	0,51:2:1,49	0,53:2:1,47	54	51
V	65	61	0,46:2:1,54	0,49:2:1,51	57	53
VI	70	64	0,43:2:1,57	0,47:2:1,53	58	54
	71	66				

Как видно из данных табл. 2, максимальное разделение (58%) достигается за 6 циклов, при этом концентрация полимерных веществ достигает 71%. Следует отметить, что при использовании свежего растворителя при каждом цикле значение экстракции незначительно возрастает, начиная с третьего цикла.

Показано, что экстрагированные вещества легко и количественно отделяются от растворителя перегонкой. При повторном использовании отработанного растворителя установлено, что эффективность разделения практически не меняется.

Аналогично отходам «в» осуществлено разделение низкомолекулярных соединений в отходах стадии хлорирования бутадиена («а») и ста-

дии изомеризации 1,4-дихлор-2-бутена в 3,4-дихлор-1-бутен («б»), а также смеси трех потоков [1] (табл. 3).

Из табл. 3 видно, что в зависимости от первоначального состава отходов используются разные количества ПАВ. При этом оптимальным является количество, минимальное для образования стойкой эмульсии, что обеспечивает максимальную диффузию низкомолекулярных соединений.

Таблица 3

Разделение низкомолекулярных хлорорганических соединений
в потоках отходов «а», «б», «в» (ПАВ—Е-30, растворитель—ВМ-4,
вес. соотношение эмульсия : растворитель, 3 : 1)

Поток отходов	Состав эмульсии— отходы : вода : ПАВ, вес. части	Начальная концентрация полимерных веществ в от- ходах, %	Количество экстра- гированных низко- молекулярных ве- ществ из отходов в растворитель, %
«в»	1 : 2 : 0,005	30	28
«а»	1 : 2 : 0,005	18	21
«а»	1 : 2 : 0,01	18	28
«а»	1 : 2 : 0,015	18	34*
«б»	1 : 2 : 0,005	6	25
«б»	1 : 2 : 0,0075	6	30
«б»	1 : 2 : 0,01	6	38*
«а» + «б» + «в»	1 : 2 : 0,005	21	25
	1 : 2 : 0,01	21	29
	1 : 2 : 0,015	21	36*

* Наблюдается попадание полимерных веществ в растворитель.

Экспериментальная часть

Е-30 (ГДР), К-30 (ФРГ), ламар (США), *n*-бутиловый опирт (ч.д.а.), *n*-дециловый спирт (ч.д.а.), сапонин (Reanal) и катамин АБ использовали без дополнительной очистки.

Отходы потоков «а», «б» и «в» взяли из производства хлоропрена из бутадиена в НПО «Наирит».

Эмульсию готовили интенсивным перемешиванием 20 г отходов или их смеси с водным раствором ПАВ до образования однородной системы. Перемешивание продолжали в течение всего процесса разделения. Эмульсию по каплям добавляли в растворитель, находящийся в бюретке. После расслаивания эмульсии в бюретке образуются три слоя. Нижний слой представляет собой отходы, средний—водный раствор ПАВ, верхний—растворитель с экстрагированными из отходов низкомолекулярными веществами. Верхний и нижний слои разделяли и взвешивали. Состав низкомолекулярных веществ в отходах определяли при помощи ГЖХ.

Для выделения экстрагированных веществ и регенерации растворителя верхний слой подвергали перегонке при 60°/760—80°/1 мм. Ко-

личество экстрагированных веществ из отходов определяли взвешиванием экстракта. По данным ГЖХ, количественный состав низкомолекулярных веществ в экстракте практически идентичен составу в исходных отходах.

Для определения количества полимерных веществ отходы подвергали перегонке при $60^{\circ}/760-80^{\circ}/1$ мм. Содержание полимерных веществ определяли взвешиванием кубового остатка.

ГЖХ проводили на приборе ЛХМ-8МД с катарометром, газ-носитель—гелий, скорость 30 мл/мин, размеры стальных колонок 3000×3 мм, наполнитель 10% апиезон L на хромосорбе W, температура колонок $70-160^{\circ}$, линейное программирование $8^{\circ}/\text{мин}$.

**ԲՈՒՏԱԴԻԵՆԻՑ ՔԼՈՐՈՐԵՆԻ ՍՏԱՅՄԱՆ ԱՐՏԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ԹԱՓՈՆՆԵՐՈՒՄ
ՀԵՂՈՒԿ ՄԵՄԲՐԱՆՆԵՐԻ ԿԻՐԱՌՄԱՄԸ ՑԱՏՐԱՄՈՆԻԿՈՒԱՅԻՆ
ՔԼՈՐՈՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՐԱԺԱՆՈՒՄԸ
ՊՈԼԻՄԵՐԱՅԻՆ ՆՑՈՒԹԵՐԻՑ**

Գ. Ս. ԴՐԻՎՈՐՅԱՆ, Է. Մ. ԱՍԱՏՐԻԱՆ, Ա. Ց. ՄԱԽԱՍՅԱՆ Լ Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍԻԱՆ

Ցույց է տրված բուտադիենից քլորոպրենի արտադրության թափոններում հեղուկ մեմբրանների կիրառմամբ պոլիմերային նյութերից ցածրամոլեկուլային քլորոօրգանական միացությունների բաժանման հնարավորությունը: Ապացուցված է, որ էքստրակցված նյութերը քանակապես և հեշտությամբ թորման միջոցով բաժանվում են լուծիչից, իսկ վերջինս ռեգեներացիայից հետո գործնականորեն չի կորցնում էֆեկտիվությունը:

**SEPARATION OF LOW MOLECULAR ORGANIC CHLORINE
COMPOUNDS FROM POLYMER MATERIALS IN WASTES OF
CHLOROPRENE PRODUCTION FROM BUTADIENE USING
LIQUID DIAPHRAGMS**

G. S. GRIGORIAN, E. M. ASATRIAN, A. Ts. MALKHASSIAN
and G. T. MARTIROSIAN

The possibility of the separation of low molecular organic chlorine compounds from polymer materials in the wastes chloroprene production from butadiene using liquid diaphragms has been shown. Optimal conditions of the separation have been found by varying experimental conditions. The extracted compounds have been found to be easily and quantitatively separated from the solvents by distillation; the latter practically do not lose their efficiency after regeneration.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. А. Чухаджян, Н. Т. Баблян, Способ и технология получения хлоропрена из бутадиена, НПО «Наирит», Ереван, 1980, стр. 155.
2. С. Т. Хван, К. Кэммермейер, Мембранные процессы разделения, Изд. «Химия», М., 1981, стр. 174.
3. Р. Б. Алиева, А. М. Кулиев, Ж. М. Мехтиева, Т. Ш. Ахундова, Азерб. хим. ж., 1980, № 3, 95.