

## ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИОННЫХ СМЕСЕЙ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ЭТИЛИДЕНДИАЦЕТАТА НА ОСНОВЕ УКСУСНОГО АНГИДРИДА

Н. Я. ДАЛАЛЯН, Г. В. АБГАРЯН, В. А. МАМЯН и Р. В. ПАРОНЯН

Ереванское отделение ОНПО «Пластополимер»

Поступило 27 VIII 1984

Разработан экспресс-метод газо-жидкостной хроматографии с применением неподвижной фазы ПМС-100 на хроматоне N-AW для количественного определения состава реакционных смесей при получении этилидендиацетата на основе уксусного ангидрида, состоящих из ацетальдегида, метилацетата, винилацетата, уксусной кислоты, уксусного ангидрида и этилидендиацетата.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 8.

Винилацетат является важным сырьем для получения винилацетатных пластиков, широко применяемых в различных отраслях народного хозяйства [1]. Одним из перспективных путей получения винилацетата является процесс, где в качестве сырья используются метанол, окись углерода и водород [2]. Ключевой стадией этого процесса является синтез этилидендиацетата на основе уксусного ангидрида [3, 4]. Для изучения этого процесса необходим экспресс-метод анализа реакционной смеси, состоящей из ацетальдегида (АА), метилацетата (МА), винилацетата (ВА), уксусной кислоты (УК), уксусного ангидрида (УА) и этилидендиацетата (ЭДА).

Для этой цели наиболее подходящими из описанных в литературе способов являются газохроматографические методы определения примесей в винилацетате [5] и состава уксусной кислоты [6].

Однако эти методы не обеспечивают полного разделения компонентов и не могут служить экспресс-методами анализа.

Трудность разделения и быстрого анализа вышеуказанной смеси состоит в том, что в ее состав входят вещества с широким интервалом температур кипения, хроматографически трудно разделяемые при сравнительно высоких температурах термостата колонок.

Для осуществления экспресс-анализа и количественного определения состава реакционных смесей при получении ЭДА [3, 4] в настоящей работе предложен метод газожидкостной хроматографии с применением в качестве стационарной фазы метилсиликонового масла ПМС-100. На рисунке приведена хроматограмма реакционной смеси при получении ЭДА. Предложенный метод обеспечивает полное разделение компонентов смеси и сокращает продолжительность анализа примерно в 3 раза (табл. 1).

В табл. 2 приведены статистически обработанные результаты [8] количественного определения состава реакционной смеси.

Предложенный метод позволяет осуществить экспресс-анализ реакционных смесей при получении этилидендиацетата на основе ук-

суоного ангидрида, а также анализ примесей в товарном этиленди-ацетате, обеспечивает хорошее разделение компонентов и высокую точность определения.

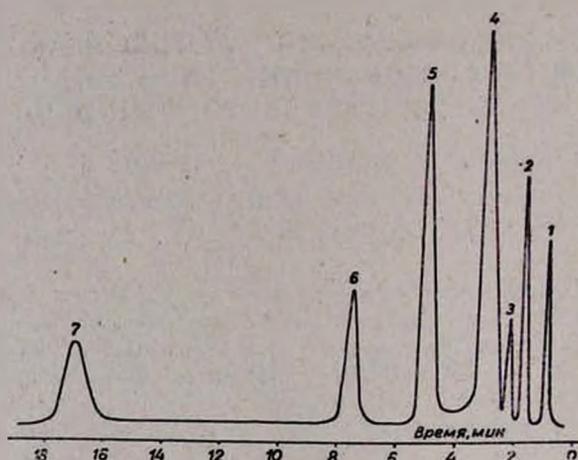


Рис. Хроматограмма реакционной смеси получения этиленди-ацетата: 1 — ацетальдегид, 2 — метилацетат, 3 — винилацетат, 4 — уксусная кислота, 5 — уксусный ангидрид, 6 — толуол, 7 — этиленди-ацетат.

Таблица 1  
Основные хроматографические характеристики определения этиленди-ацетата-сырца

Компоненты	Время удерживания, мин	Критерий разделения, $K$	Коэффициент асимметрии, $K_a$	Относительный коэффициент чувствительности, $K_1/S$
АА	1,00	—	1,33	0,99
МА	1,58	4,7	1,25	0,98
ВА	2,08	2,3	1,20	1,04
УК	3,08	1,4	3,00	1,41
УА	5,25	3,5	3,29	1,22
толуол	7,75	4,1	1,29	1,00
ЭДА	16,80	6,5	1,57	1,25 [7]

Таблица 2  
Количественное определение состава реакционной смеси (при  $n=3$ ,  $\alpha=0,85$ )

Компоненты	$\bar{X}$ , масс. %	$S_x$	$\bar{x} \pm \frac{S_x t_{\alpha}}{\sqrt{n}}$	$\Delta X_{\text{отн.}}, \%$
АА	2,957	0,026	$2,957 \pm 0,112$	3,78
МА	4,300	0,053	$4,300 \pm 0,226$	5,29
ВА	1,923	0,018	$1,920 \pm 0,076$	3,94
УК	15,155	0,104	$15,155 \pm 0,450$	2,96
УА	39,788	0,433	$39,788 \pm 1,864$	4,68
ЭДА	35,870	0,496	$35,870 \pm 2,140$	5,95

## Экспериментальная часть

Опыты проводили на хроматографе ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности. Применяли колонки из нержавеющей стали длиной 2 м и диаметром 3 мм с содержанием стационарной жидкой фазы 20 и 25% от веса твердого носителя. В качестве стационарной жидкой фазы использовали метилсиликоновое масло ПМС-100, в качестве твердого носителя—хроматон N-AW с зернением 0,125—0,16 мм. Лучшее разделение получено на колонке с содержанием ПМС-100 25% от веса твердого носителя, на которой и проводили анализы.

Анализ проводили при температуре колонок 85° и скорости газаносителя (гелия) 30 мл/мин.

Значения основных хроматографических характеристик, приведенные в табл. 1, рассчитывали согласно [8].

Количественное определение составов реакционных смесей проводили методом внутренней нормировки. Для определения примесей в товарном этилидендиацетате применяли метод внутреннего стандарта. В качестве внутреннего стандарта использовали толуол.

### ՔԱՅԱԽԱՆՀԻԴԻԲԻԴԻ ԶԻՄԱՆ ՎՐԱ ԷԹԻԼԻԴԵՆԴԻԱՑԵՏԱՏԻ ՍՏԱՅՄԱՆ ՃԱՄԱՆԱԿ ՌԵԱԿՑԻՈՆ ԽԱՌՆՈՒԴԻՆԵՐԻ ԳԱՋԱՔՐՈՄՄԱՏՈԳՐԱՑԻԱԿԱՆ ԱՆԱԼԻԶԸ

Ն. ՅԱ. ԴԱԼԱԼԻԱՆ, Գ. Վ. ԱԲԳԱՐԻԱՆ, Վ. Ա. ՄԱՄԻԱՆ և Ռ. Վ. ՊԱՐՈՆԻԱՆ

Մշակված է գազահեղուկային բրոմատոգրաֆիայի եղանակ բացախանհիդրիդի հիման վրա էթիլիդենդիացետատի ստացման ռեակցիոն խառնուրդների բաղադրության քանակական որոշման համար, կիրառելով, որպես անշարժ ֆազ մեթիլսիլիկոնային յուղը (ՊՄՑ-100) նստեցված պինդ կրող բրոմատոն N—AW-ի վրա:

Ռեակցիոն խառնուրդները պարունակում են ացետալդեհիդ, մեթիլացետատ, վինիլացետատ, բացախաթթու, բացախանհիդրիդ և էթիլիդենդիացետատ:

### ANALYSIS OF REACTION MIXTURES OF ETHYLIDENEDIACETATE FORMATION ON THE BASIS OF ACETIC ANHYDRIDE BY GAS CHROMATOGRAPHY

N. Ya. DALALIAN, G. V. ABGARIAN, V. A. MAMIAN and R. V. PARONIAN

A method of gas-liquid chromatography has been developed for the quantitative determination of the composition of reaction mixtures in ethylidenediacetate formation on the basis of acetic anhydride using methylsilicon oil (PMS-100) as the fixed phase and Chromatone N—AW as the solid carrier. The reaction mixtures contain acetaldehyde, methyl acetate, vinyl acetate, acetic acid, acetic anhydride, and ethylidenediacetate.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Э. Розенберг, Полимеры на основе винилацетата, Изд. «Химия», Л., 1978, стр. 3.
2. J. L. Ehrler, B. Juran. Hydrocarbon Process, 61, 109 (1982).
3. Пат. США № 4328362 (1982), РЖХ, № 7, 1983.

4. Фр. пат. № 2482089 (1981), Изобр. в СССР и за рубежом, № 6, 1982, вып. 57, С07.
5. Ю. М. Завьялов, Н. Н. Улинская, Методы анализа и контроля производства в химической промышленности, НИИТЭХИМ, М., № 12, 17 (1975).
6. А. Г. Акимова, Э. Ф. Мандрусенко, Методы анализа и контроля производства в химической промышленности, НИИТЭХИМ, М., № 11, 13 (1975).
7. В. А. Баландина, Д. Б. Гуревич, М. С. Клещева, В. А. Никитина, А. П. Николаева, Е. М. Новикова, Анализ полимерпозацционных пластмасс, Изд. «Химия», Л., 1967, стр. 58.
8. Л. А. Коган, Количественная газовая хроматография, Изд. «Химия», М., 1975, стр. 158.

Армянский химический журнал, т. 38, № 10, стр. 644—657 (1985 г.)

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.992 : 577.17 : 547.392.52 : 547.475.53

### ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОРНЕЙ БРИОНИИ (BRYONIA)

А. Г. ПАНОСЯН и Г. М. АВETИСЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Минджояна  
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 18 III 1985

Род *Bryonia*, семейства Cucurbitaceae (тыквенных), включает 10—15 видов, произрастающих в Европе, Азии, Африке и Америке [1—3]. Наиболее распространены, широко используются и изучены два вида — *Bryonia alba* L. (переступень белый) и *Bryonia dioica* Jacq. (переступень двудомный). Это многолетние растения с крупными корнями (до 20 кг), от которых отходят лазающие стебли, покрытые пятилопастными листьями с круглыми черными или красными плодами.

Корни брионии широко использовались в качестве лечебного средства многими народами в древности [4—11]; в настоящее время они применяются в народной медицине и гомеопатии ряда стран при самых различных заболеваниях желудочно-кишечного тракта (гастриты, энтериты, гепатиты, коллиты), дыхательных органов (пневмонии, бронхиты, астма, туберкулез, плевриты), сердечно-сосудистой системы (ревматизм, пороки и недостаточность сердца, гипертония), нервно-психической сферы (ишиас, нефриты, невралгии, параличи, психозы, истерия, шизофрения, эпилепсия), кожи (мокнущие дерматиты, чешуйчатый лишай, фурункулезы, трофические язвы, бородавки, пигментные пятна, веснушки), носоглотки (тонзиллиты, отиты), органов зрения, а также при нарушении обмена веществ (подагра, полиартриты); имеются сведения об использовании корней брионии как лактогенного, abortивного, родовспомогательного, мочегонного и противозачаточного средства [3—27].

Бриония входит в состав средства против мозолей и бородавок [18], а также препаратов «Акобриония» (жаропонижающее и потогон-