

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20. ГЖХ анализ проведен на приборе ЛХМ-8МД, колонка $1,5 \times 3$ мм, заполненная инертном AW-HMDS, пропитанным 10% карбовакса 20М; скорость газа-носителя (гелий) — 50 мл/мин. N-(β -аминоэтил)пиразолы получены по [2].

Общее описание ацилирования N-(β -аминоэтил)пиразолов. К раствору 0,1 моля соответствующего пиразола и 0,15 моля ТЭА в 100 мл абс. эфира при перемешивании и охлаждении ледяной водой по каплям прибавляют 0,15 моля хлорангидридов акриловой или метакриловой кислот, так, чтобы температура смеси не превышала $5-10^\circ$. Затем смесь перемешивают при комнатной температуре 4 ч и фильтруют. Фильтрат промывают водой, сушат над сульфатом магния. После удаления эфира остаток разгоняют в вакууме в присутствии пирогаллола. Выходы и физико-химические свойства приведены в табл. 1.

Полимеризация. Полимеризацию проводят в толстостенном стеклянном цилиндрическом сосуде с герметичной резиновой пробкой. После дегазации реакционных смесей многократным замораживанием и размораживанием в вакууме 1 мм рт.ст. реакционный сосуд выдерживают в термостате при $70^\circ \pm 0,1^\circ$. Через определенные промежутки времени пробы смеси анализируют на содержание остаточных мономеров методом ГЖХ, согласно методике [3]. Концентрацию непрореагировавших мономеров определяют измерением площадей пиков на хроматограммах.

Полимеры выделяют из растворов в ДМФА 2-кратным осаждением в воде, сушат при $60^\circ/10$ мм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Г. Дарбинян, А. С. Погосян, Г. А. Элиазян, Г. В. Асратян, Арм. хим. ж., 38, 230 (1983).
2. А. С. Погосян, О. С. Атнарян, Г. А. Элиазян, Г. В. Асратян, Э. Г. Дарбинян, Арм. хим. ж., 38, 516 (1985).
3. К. А. Макаров, П. Н. Воробьев, А. Ф. Николаев, Е. Сюда, ВМС, Б-10, 758 (1968).
4. И. В. Васильева, А. И. Большакова, В. К. Смирнова, В. С. Иванов, И. М. Баркалов, ВМС, 26, 2186 (1984).

Армянский химический журнал, т. 38, № 8, стр. 520—522 (1985 г.)

УДК 547.413.15:66

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЕДКОГО НАТРА НА ПРОЦЕСС ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ 3,4-ДИХОР-1-БУТЕНА В ХЛОРОПРЕН

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

Научно-производственное объединение «Найрит», Ереван

Поступило 3 XII 1984

В действующем производстве хлоропрена из бутадиена для дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 используют 20% водный раствор едкого натра.

Процесс контролируется таким образом, что в реакторе и в отработанных стоках после разбавления водяным паром остаточное содержание едкого натра составляет 2%, а хлористого натрия—15%. В результате, на стадии водно-щелочного дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 в хлоропрен на одну тонну хлоропрена теряется 100 кг сухого едкого натра. Более полное использование щелочи позволит снизить ее количество в минерализованных стоках, сократить расходы на нейтрализацию и очистку сточных вод.

С этой целью в идентичных производству условиях были проведены эксперименты по определению скорости дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 и выхода хлоропрена в зависимости от содержания едкого натра (0,5—3 вес.%) в присутствии 15% хлористого натрия. Результаты приведены в таблице.

Таблица

Дегидрохлорирование 3,4-ДХБ-1 в хлоропрен едким натром
в присутствии NaCl (90°, [RCl]₀=1,92 моль/л)

Состав дегидрохлорирующей смеси, вес. %	Время реакции, мин	Выход хлоропрена, мол. %	$K_{набл.} \cdot мин^{-1}^*$
0,5% NaOH + 15% NaCl	10	4,2	$3,4 \cdot 10^{-2}$
	20	4,8	
	30	5,3	
	40	5,6	
	50	7,6	
	60	8,5	
1,0% NaOH + 15% NaCl	2	2,6	$8,9 \cdot 10^{-2}$
	4	5,1	
	6	7,7	
	8	10,9	
	10	12,9	
1,5% NaOH + 15% NaCl	10	12,5	$6,4 \cdot 10^{-2}$
	20	17,8	
	30	18,9	
	40	20,1	
2,0% NaOH + 15% NaCl	2	2,7	$8,7 \cdot 10^{-3}$
	4	6,7	
	10	13,9	
	12	16,9	
3,0% NaOH + 15% NaCl	5	19,5	$1,2 \cdot 10^{-1}$
	10	26,7	
	15	30,1	
	20	35,1	

* Наблюдаемая константа скорости реакции ($K_{набл.}$) рассчитывалась из экспериментальных данных по уравнению [1, 2]:

$$r = K_{набл.} \cdot C_{NaOH};$$

где $r = \frac{C_{RCl}}{dt}$ — изменение концентрации исходного реагента во времени.

Анализ данных, приведенных в таблице, показывает, что в интервале изменения концентрации едкого натра в смеси с хлористым натрием от 1 до 2% наблюдаемые константы скорости в пределах ошибки

эксперимента величины одного порядка ($6,4-8,9 \cdot 10^{-1} \text{ мин}^{-1}$). При уменьшении концентрации щелочи $< 1\%$ реакция замедляется в ~ 3 раза.

Такая же зависимость наблюдается и при рассмотрении выхода хлоропрена (рис.). За 10 мин при содержании едкого натра в смеси 0,5 вес. % образуется 4,5 % хлоропрена, а в интервале концентрации

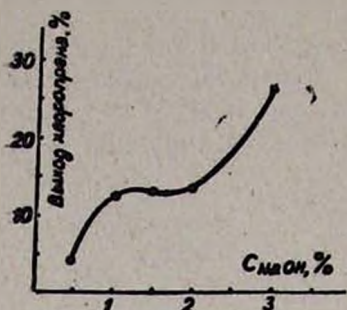


Рис. Зависимость выхода хлоропрена от содержания едкого натра (вес. %) в смеси с 15 вес. % хлористого натрия ($\tau = 10 \text{ мин}$),

NaOH 1—2% выход хлоропрена составляет 12,5—13,5%. Из данных таблицы нетрудно заметить, что увеличение остаточной концентрации едкого натра до 3% приводит к одновременному увеличению скорости реакции и выхода хлоропрена (до 26%). Однако наблюдаемая прибавка в выходе хлоропрена не компенсирует увеличения потери щелочи в промышленных условиях. Следовательно, можно заключить, что процесс дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 в хлоропрен при остаточной концентрации едкого натра до 1% протекает без каких-либо заметных изменений основ-

ных технологических показателей по сравнению с 2% щелочью.

Таким образом, внедрение полученных результатов в промышленность позволит уменьшить концентрацию едкого натра до 1% и сократить потери щелочи в многотоннажном производстве хлоропрена в 2 раза.

Экспериментальная часть

Дегидрохлорирование 3,4-ДХБ-1 проводили в кинетическом режиме таким образом, чтобы скорость перемешивания не влияла на выход хлоропрена. Реактор стеклянный с рубашкой для термостатирования. Объем реакционной зоны 100 см³. Пробы отбирались периодически и анализировались хроматографически на приборе «Цвет-100». Условия анализа: колонка стеклянная насадочная длиной 3 м с 15% полиэтиленгликоля (ПЭГ-1500) на хроматоне. Температура колонки программировалась от 50 до 120°, шаг программ 20°/мин. Исходный 3,4-ДХБ-1 имел чистоту 98,9%. Ошибка в определении констант составляла 4—8%. Воспроизводимость результатов оценивалась по критерию Кохрена.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Walraevens, P. Trouillet, A. Devos, *Int. J. Chem. Kinetics*, 6, 777 (1974).
2. В. А. Ревякин, С. В. Леванова, Р. М. Родова, Э. М. Асатрян, А. Ц. Малхасян, Г. Т. Мартиросян, ЖПХ, 57, 2723 (1984).