

A complete technological scheme of the pilot plant including a load reactor with a total operating volume of 90 liters, equipped with a 10-kw submerging tyre lamp has been proposed. Some specific technological aspects of photochemical processes in general and pertaining to the synthesis of the adduct in particular have been discussed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. 3480538, США—С. А., 1970, vol. 72, p. 31319.
2. Авт. свид. 416344, 1972, СССР — Бюлл. изобр., 1979, № 26.
3. Пашаян А. А., Степанян С. Н., Матевосян Р. О. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 7, с. 421.
4. Пат. 3398073 (1968), США—РЖХ, 1970, 21Н244П.
5. Калверт Дж., Питс Дж. — Фотохимия: М., Мир 1968, с. 304.
6. Шенберг А. — Препаративная органическая фотохимия, М., ИЛ, 1969, с. 32.

Армянский химический журнал, т. 39, № 10, стр. 641—645 (1986 г.)

УДК 541.141.

ОЧИСТКА АДДУКТА МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА С БЕНЗОЛОМ

А. А. ПАШАЯН, М. А. КАЗАРЯН, Г. Х. ГАРИБЯН и А. А. АВАНЕСЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 15 I 1986

Разработана методика очистки аддукта малеинового ангидрида с бензолом (АБ) на установке непрерывного действия, позволяющей получить АБ с содержанием основного вещества не менее 99,5%. Производительность установки 50—80 г/ч. Разработаны методы потенциометрического и полярографического анализа АБ. Показано, что при 298 К происходит частичная нейтрализация АБ (одной ангидридной группы). Полная нейтрализация наступает при продолжительном кипячении в спиртовой щелочи. Разработанный полярографический метод позволяет обнаружить до 10^{-3} % малеинового ангидрида в аддукте.

Рис. 2, библи. ссылок 1.

Ранее нами была исследована кинетика реакции фотохимического синтеза аддукта малеинового ангидрида с бензолом (АБ) [1] и разработана непрерывная технология его получения.

Технический аддукт представляет собой светло-желтый порошок, содержащий примеси малеинового ангидрида (МА), малеиновой кислоты (МК), механические включения и полимеры (в сумме до 5%).

Возросшие требования к техническим свойствам термостойких полимеров вводят дополнительные требования к чистоте исходных мономеров. В связи с этим поставлена задача синтезировать АБ с содержанием основного вещества не менее 99,5%.

Очистка аддукта перекристаллизацией невозможна, т. к. растворимость его во всех органических растворителях пренебрежимо мала. Отсутствие растворителей исключает также применение колоночных

методов очистки. Столь же неосуществимо применение сублимационных методов очистки из-за высокой температуры плавления продукта (623—625 К). Исходя из вышеприведенных соображений мы разработали следующую технологическую схему очистки АБ (рис. 1).

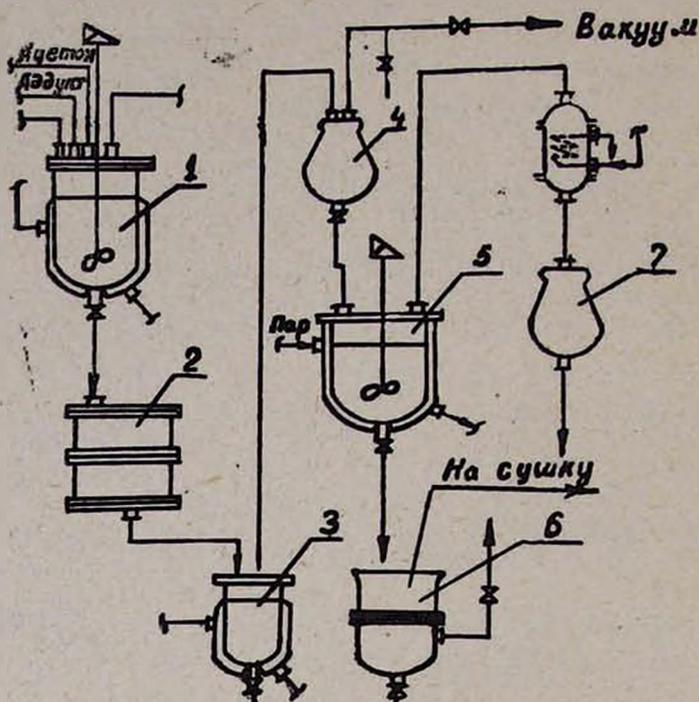


Рис. 1. Технологическая схема очистки аддукта маленнового ангидрида с бензолом.

В смесителе 1 готовится суспензия продукта в ацетоне (0,5 кг АБ на 20 л ацетона), откуда через фильтр 2 и приемник 3 с помощью вакуума она подается в напорный бак 4. Из напорного бака прозрачный и насыщенный ацетоновый раствор самотеком поступает в перегонный аппарат 5 с таким расчетом, чтобы уровень в реакторе оставался постоянным вблизи отметки полной загрузки реактора. За 6 ч непрерывной перегонки ацетона насыщенный раствор в реакторе становится мутным из-за накопления продукта. После охлаждения суспензии до комнатной температуры АБ отфильтровывают на нутч-фильтре 6 с помощью технического вакуума.

Чистый перегонный ацетон из приемника 7 возвращается в смеситель 1 для очистки новых порций АБ. Производительность описанного технологического процесса составляет 50—80 г/ч. Чистый аддукт после фильтрации сушится в вакуум-сушильном шкафу при 423 К 2—3 ч.

Для обеспечения непрерывности процесса предусмотрен резервный фильтр (на схеме не указан), который подключается к системе, когда опорожняется фильтр 2.

Анализ и контроль чистоты аддукта проводятся следующим образом.

Суммарное количество МА и МК определяется полярографическим методом. Оба соединения восстанавливаются на ртутно-капельном электроде при $E_{1/2} = -0,59 В$ (0,1 N водный раствор HCl). Около 1,0 г порошка растворяют в 10 мл 0,1 N водного раствора соляной кислоты. После 30-минутного перемешивания на магнитной мешалке полученная суспензия аддукта фильтруется и маточник анализируется полярографическим методом. Показано, что время и объем растворителя являются оптимальными. Анализ 15 разных партий показал, что суммарное наличие МК и МА составляет от 0,003 до 0,1% (предел определения до 0,001%).

Механические примеси определяются вместе с остатком после прокаливания.

Для раздельного определения ангидридов выбран потенциометрический анализ в среде абсолютного метанола. Последний показал, что чистый аддукт действительно содержит только две примеси—МК и МА, а соответствующая аддукту тетракарбоновая кислота (получающаяся при длительном нагревании АБ в воде) отсутствует.

Для упрощения дальнейшего хода анализа аддукт определяли обратным титрованием в присутствии фенолфталеина.

Следует особо остановиться на результатах анализа аддукта, при различных температурах. Аддукт, являясь диангидридом тетракарбоновой кислоты, при нейтрализации может проявлять 2- и 4-основность, в зависимости от полноты реакции. Как показали наши исследования, полная нейтрализация наступает при продолжительном кипячении (1,5—2 ч) в спиртовом растворе щелочи.

Частичная нейтрализация происходит (для одной ангидридной группы) количественно при 298 К. Поскольку ангидридные группы в аддукте несимметричны, судить о направленности нейтрализации на основании наших данных не представляется возможным.

Таким образом, можно предложить экспресс-метод анализа качества аддукта.

В тех случаях, когда необходимо точное определение кислотных примесей (МА и МК), следует прибегнуть к полярографическому методу. Так как полярографический и объемный методы анализа имеют различную чувствительность, полученными результатами нельзя оперировать при сведении материального баланса.

Экспериментальная часть

Около 0,1 г АБ растворяют в 30 мл абс. метанола при $T = 303—313 К$ на магнитной мешалке. Титруют 0,05 N раствором КОН в метаноле (титр раствора определяют по навеске бензойной или янтарной кислоты). В качестве потенциометра используют рН-метр 673, в электрод сравнения помещают насыщенный раствор KCl в метаноле.

На рис. 2 представлена типичная кривая потенциометрического титрования технического аддукта (в очищенном аддукте скачки, соответствующие титрованию МА и МК, не обнаруживаются).

Содержание АБ определяют по формуле:

$$X\% = \frac{[V - (V_1 + V_2) \cdot M \cdot N \cdot F \cdot 100]}{2g},$$

где V —общий объем израсходованной щелочи, вычисленный по кривой титрования, *мл*; V_1 и V_2 —объемы раствора, потраченные на титрование МА и МК, *мл*; M —молекулярная масса АБ, N —нормальность титрующего раствора, F —поправочный фактор к нормальности раствора, g —навеска АБ, *г*.

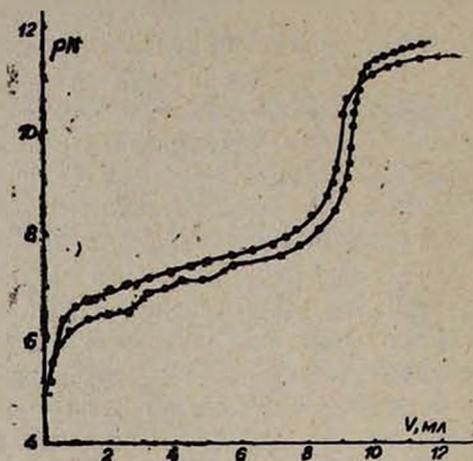


Рис. 2. Кривая титрования аддукта малеинового ангидрида с бензолом: 1 — технического, 2 — очищенного.

Определение АБ методом обратного титрования проводили следующим образом: около 0,1 г аддукта взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г в конической колбе вместимостью 250 мл приливают 20 мл 0,1N спиртового раствора КОН, хорошо перемешивают при 293—298 К. К раствору добавляют 1—2 капли фенолфталеина и титруют 0,1 N раствором НСl до перехода розовой окраски в бесцветную. Одновременно производят контрольный анализ с 20 мл спиртового раствора КОН.

Содержание основного вещества вычисляют по формуле

$$X\% = \frac{(V_x - V_n) \cdot 0,0274 \cdot 100 \cdot F}{n},$$

где $n=2$ при титровании при 298 К и $n=4$ после кипячения. Исчерпывающую (полную) нейтрализацию проводят следующим образом: навеску аддукта кипятят 2 ч в колбе Эрленмейера, снабженной обратным холодильником, охлаждают и титруют.

V_x — количество НСl, потраченное на титрование 2,0 мл раствора КОН, *мл*; V_n — количество НСl, потраченное на титрование испытуемой пробы, *мл*; g —точная навеска аддукта, *г*; F —фактор приведения раствора НСl к нормальности, равной 0,1.

ՄԱԼԵԻՆԱՑԻՆ ԱՆՀԻԴՐԻԴԻ ԵՎ ԲԵՆՁՈՒԻ ԱԴՈՒԿՑԻ ՄԱՔՐՈՒՄԸ

Ա. Ա. ՓԱՇԱՅԱՆ, Մ. Ա. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Գ. Խ. ՂԱՐԻԲՅԱՆ Ե Ա. Ա. ԱՎԱՆԵՍՅԱՆ

Մալեինային անհիդրիդի և բենզոլի ադուկտի (ԱԲ) մաքրման համար անընդհատ գործող սարքի վրա մշակված է եղանակ, որը թույլ է տալիս ստանալ ոչ պակաս, քան 99,5% մաքրության նյութ: Մշակված սարքի արտադրողականությունը կազմում է ժամում 50—80 գ:

ԱԲ-ի անալիզի համար մշակված են պոլյարոգրաֆիական և պոտենցիոմետրիական տիտրման եղանակներ:

Տույց է տրված, որ 298K-ում տեղի է ունենում ԱԲ-ի մասնակի շեղոքացում (մեկ անհիդրիդային խմբի): ԱԲ-ի լրիվ շեղոքացումն ապահովվում է, երբ այն երկար (1,5-2 ժամ) եռացվում է հիմքի սպիրտային լուծույթում:

PURIFICATION OF THE ADDUCT OF MALEIC ANHYDRIDE WITH BENZENE

A. A. PASHAYAN, M. A. KAZARIAN, G. KH. GHARIBIAN
and A. A. AVANESSIAN

A method for the refinement of the adduct of maleic anhydride with benzene (AB) on a continuous plant has been worked out permitting a purity grade of the main substance not less than 99,5%. The productivity of the equipment amounts to 50-80 g/h. Acetone has been used as the solvent. Methods of potentiometric and polarographic analysis of AB have been worked out. It has been shown that partial neutralization of AB (one anhydride group) occurs at 298°K. Complete neutralization is achieved by continuous refluxing in analkaline alcohol solution. The elaborated polarographic method allows to detect even such small amounts of maleic anhydride as $10^{-3}\%$ in the adduct.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пашаян А. А., Степанян С. Н., Матезсян Р. О. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 7, с. 421.