

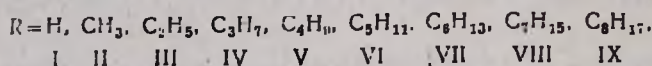
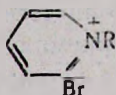
АБСОРБЦИЯ БРОМА ИЗ БРОМОВОЗДУШНОЙ СМЕСИ БРОМИСТЫМИ СОЛЯМИ N-АЛКИЛПИРИДИНИЯ

А. Т. БАБАЯН, Г. Л. ГАБРИЕЛЯН, Л. А. БАБАЯН, Ю. Б. ЛЕБЕДЕНКО
и А. И. ОВЧИННИКОВ

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван
Всесоюзный научно-исследовательский институт
йодобромной промышленности, Саки

Ранее нами была установлена возможность поглощения брома из бромовоздушной смеси (БВС) и образования полибромидных комплексов моно- и диаммониевыми солями [1].

В настоящей работе исследованы абсорбционные свойства бромистых солей N-алкилпиридиния общей формулы:



Исследования показали, что водные растворы солей I—IX поглощают бром из БВС с образованием твердых или жидких полибромидных комплексов Ia—IХa [2]. Выявлено, что образование комплекса, его физическое состояние и состав зависят от содержания брома в БВС (табл. 1). Изученные комплексы не устойчивы. При термической обработке (90—95°) бром десорбируется, исходная соль при этом регенерируется. Идентичность регенерированной соли с исходной установлена отсутствием депрессии температур плавления их смешанной пробы, УФ, ИК и ПМР спектрами.

Соли N-алкилпиридиния прошли стендовые испытания во ВНИИ-йодоброме в качестве абсорбентов брома. Как видно из табл. 2, соли пиридиния как поглотители брома обладают лучшими свойствами, чем традиционные абсорбенты. На основе проведенных исследований во ВНИИйодоброме разрабатывается принципиально новая схема получения брома с использованием бромистых солей N-алкилпиридиния в качестве поглотителей брома. По новой схеме исключаются дополнительные затраты химических реагентов на стадии выделения брома из концентратов, обеспечивается возможность организации производства брома по безотходной технологии.

Экспериментальная часть

Лабораторная методика поглощения брома из БВС бромистыми солями N-алкилпиридиния. Через 1N водный раствор бромистой соли алкилпиридиния при температуре 20° со скоростью 1 л/мин пропускали

БВС, содержащую 3—4 г/м³ молекулярного брома. Образовавшийся жидкий, не смешивающийся с водой полибромид отделяли от водной фазы. Регенерацию исходной соли проводили по [1]. Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Абсорбция брома бромистыми солями N-алкилпиридиния из БВС различной концентрации

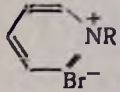
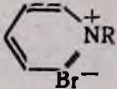
Исходная соль 	Массовая концентрация Br ₂ в БВС 3—4 г/м ³		Массовая концентрация Br ₂ в БВС 15—20 г/м ³	
	массовая доля брома в комплексе, %	физическое состояние комплекса	массовая доля брома в комплексе, %	физическое состояние комплекса
R = H	—	Комплекс не образуется	52	Мелкодисперсный осадок
CH ₃	46	Мелкодисперсный осадок	64	Маслянистая жидкость
C ₂ H ₅	50	Маслянистая жидкость	63	То же
C ₃ H ₇	48	То же	60	"
C ₄ H ₉	46	"	52	"
C ₅ H ₁₁	44	Маслянистая жидкость	62	Маслянистая жидкость
C ₆ H ₁₃	42	"	58	"
C ₇ H ₁₅	40	"	45	"
C ₈ H ₁₇	38	"	40	"

Таблица 2

Абсорбционные свойства бромистых солей N-алкилпиридиния и традиционных поглотителей брома

Абсорбент 	Степень абсорбции, %	Насыщенные комплексы бромом	
		массовая доля, %	массовая концентрация, г/л

Лабораторные исследования*

R = C ₄ H ₉	90,80	46
C ₅ H ₁₁	94,00	44
C ₆ H ₁₃	99,50	42
C ₇ H ₁₅	99,90	40
C ₈ H ₁₇	99,90	38

Стендовые испытания*

C ₂ H ₅	53,50	46,0	790
C ₅ H ₁₁	98,40	45,20	780
C ₆ H ₁₃	99,20	40,40	700
C ₇ H ₁₅	99,80	38,00	655
Смесь кислот	96,00—96,50		220
NaOH	99,50—99,80		210
FeBr ₂	97,50—99,00		200

* Массовая концентрация брома в БВС 3—4 г/м³.

ЛИТЕРАТУРА

1. Габриелян Г. Л., Бабаян Л. А., Бабаян А. Т.—Арм. хим. ж., т. 39, 1986, № 9, с. 596.
2. Бабаян А. Т., Габриелян Г. Л., Бабаян Л. А., Рило Р. П., Овчинников А. И., Саяпина Н. Н., Бальных В. Д.—Авт. свид. № 1143689. СССР.—Бюлл. изобр. № 9 (1985 г.).

Армянский химический журнал, т. 41, № 3, стр. 168—171 (1988 г.)

УДК 542.944.6 : 547.313.4'113

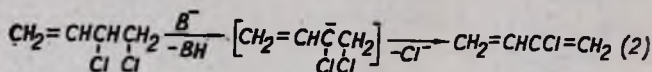
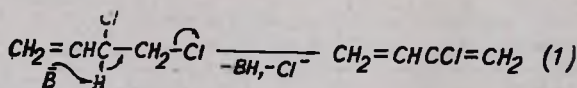
О РАДИКАЛЬНОМ НАПРАВЛЕНИИ РЕАКЦИИ ПРИ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИИ 3,4-ДИХЛОР-1-БУТЕНА В ХЛОРОПРЕН

Г. С. ГРИГОРЯН, Л. А. ХАЧАТРЯН, В. О. КИРАКОСЯН, А. Ц. МАЛХАСЯН
и Г. Т. МАРТИРОСЯН

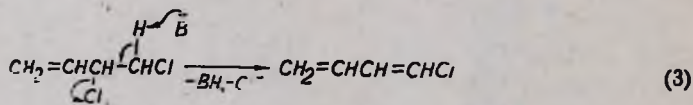
Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 13 V 1986

Дегидрохлорирование 3,4-дихлор-1-бутена (3,4-ДХБ-1) основаниями хорошо известно и лежит в основе промышленного способа получения хлоропрена из бутадиена [1]. Реакции приписывается механизм E2 (1) с некоторым участием E1cB (2) [2, 3].



Основным побочным продуктом реакции является α-хлоропрен (до 5%), который образуется в результате отрыва протона от C₄(3) [4].



Механизм (3) подтверждается данными работы [5] об увеличении выхода α-хлоропрена при возрастании температуры реакции, т. к. при высоких температурах различие в подвижности аллильного протона у C₃ и алкильного у C₄ уменьшается. Образование α-хлоропрена через изомеризацию 3,4-ДХБ-1 в 1,4-дихлор-2-бутен (1,4-ДХБ-2) и дегидрохлорирование последнего незначительно, т. к. скорость изомеризации в отсутствие катализаторов и скорость дегидрохлорирования 1,4-ДХБ-2 очень малы [4, 6]. В целом образование β-хлоропрена при дегидрохлорировании 3,4-ДХБ-1 основаниями достаточно селективно (≥94%) [4], что обуславливает экономичность промышленного производства хлоропрена.