

Щодо питання розкладання хлориду амонію в реакторі-змішувачі відділення дистиляції содового виробництва / Філоненко Д. В., Шестопапов О. В. // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Х: НТУ «ХПІ», – 2014. - № 7 (1050). – С.120-126. – Бібліогр.: 16 назв. ISSN 2079-5459

В статье рассмотрены способы разложения хлорида аммония. Рассмотрены способы повышения эффективности работы реактора-смесителя разложения хлорида аммония известковым молоком. Проанализированы пути усовершенствования аппаратуры отделения дистиляции. Определены направления дальнейших исследований.

Ключевые слова: реактор-смеситель, кальцинированная сода, дистиляция, отходы процесса тушения, мелкая и крупная фракции.

On the question of the expansion of ammonium chloride in the reactor-mixer of the distillation of soda production / Filonenko D. V, Shestopalov O. V. // Bulletin of NTU “KhPI”. Series: New decisions of modern technologies. – Kharkov: NTU “KhPI”, 2014.- № 7 (1050).- P.120-126. Bibliogr.:16. ISSN 2079-5459

The methods of decomposition of salmiac are considered in the article. The methods to increase efficiency of reactor-mixers work for the decomposition of salmiac by a limewater are considered. The ways of improvement distillation department equipment are analysed. Directions of further researches are certain.

Keywords: reactor-mixer, soda ash, distillation, waste of quenching, the small and large faction.

УДК 541.127: 542.943

А. Г. ГАЛСТЯН, канд. хім. наук, доц., Східноукраїнський національний університет ім. В.Дала Інститут хімічних технологій, Рубіжне

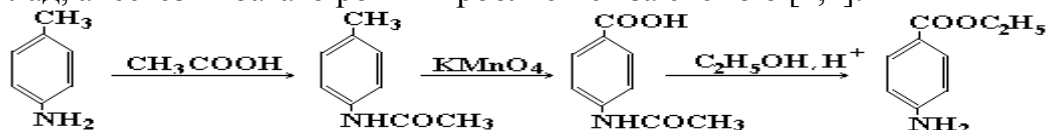
СПОСІБ ОТРИМАННЯ 4-АМІНОБЕНЗОЙНОЇ КИСЛОТИ – НАПІВПРОДУКТУ ДЛЯ СИНТЕЗУ АНЕСТЕЗУЮЧИХ ПРЕПАРАТІВ

Вивчено реакцію окиснення 4-амінотолуєну озоном в оцтовій кислоті. Показано, що після попереднього ацилювання субстрату та в присутності каталізатора окиснення перебігає в основному за метильною групою з утворенням 4-ацетиламінобензойної кислоти з виходом 75%. Запропоновано механізм каталітичного озонування, який відповідає експериментальним даним.

Ключові слова: окиснення, 4-ацетиламінотолуєн, озон, оцтова кислота.

Вступ. Фізіологічна активність тропеїнів, кокаїну та їх аналогів обумовлена присутністю в їх структурі залишку бензойної кислоти, зв'язаною ефірним зв'язком з азотовмісною групою молекули [1]. Вивчення властивостей ефірів бензойної кислоти показало, що вони володіють анестезуючою дією, однак викликають сильні подразнення. Менш токсичними є ефіри амінобензойних кислот. Деякі з них, завдяки своїм властивостям, виробляються методами органічного синтезу і застосовуються у виробництві фармацевтичних препаратів.

Наприклад, анестезин багато років виробляється за схемою [1,2]:



Друга стадія окиснення 4-ацетиламінотолуєну потребує коштовного перманганату калію і супроводжується утворенням токсичних відходів. В умовах значного забруднення довкілля ці недоліки сприяють пошуку новітніх екологічно чистих технологій. Такою є технологія окиснення з використанням безбаласного окиснювача - озону. Його використання дозволяє вести процес в м'яких умовах практично в замкнутому циклі з високою селективністю процесу і якістю кінцевого продукту [3].

На сьогодні реакція озону з амінотолуолами майже не вивчена. Практично відсутні дані щодо кінетики і механізму цієї реакції. Лише відомо, що озон реагує з молекулою ароматичного аміну з високою швидкістю ($k = 10^3 \div 10^5$ л/моль·с [4]) з утворенням на першій стадії нітросильного радикалу з подальшим розкриттям ароматичного циклу [4]. Реакція озону по метильній групі амінотолуенів до сьогодні не обговорювалась.

Мета роботи. Метою роботи є вивчення реакції озону з 4-амінотолуеном у розчині крижаної оцтової кислоти з метою одержання 4-амінобензойної кислоти.

Методика експериментів. В експериментах використовували крижану оцтову кислоту кваліфікації „ч.д.а.” без попереднього очищення і хроматографічно чистий 4-амінотолуен після трьохкратної перекристалізації з води. Озон отримували на лабораторному озонаторі [5] з концентрацією в озоні повітряній суміші 0,8% об.

Дослідження проводили в скляній колонці з пористою перетинкою при температурі 60-90°C. У колонку завантажували крижану оцтову кислоту, 4-амінотолуен і подавали повітря для перемішування. Реакційну масу кип'ятили з відгонкою реакційної води до повного ацилювання 4-амінотолуену, після цього прямий охолоджувач змінювали на зворотній, додавали каталізатор і пропускали озоні повітряну суміш. Після окиснення реакційну масу розводили охолодженою водою (5°C) до співвідношення 1 : 5, 4-ацетиламінобензойну кислоту, що випадала в осад, фільтрували, сушили, аналізували.

Вміст озону у газовій фазі визначали спектрофотометричним методом за поглинанням в області 254 – 290 нм [5]. Для цього крізь проточну кювету спектрофотометра пропускали озоні повітряну суміш, на діаграмній стрічці приладу безперервно реєструвались показники оптичної густини, відповідні визначній концентрації озону. Концентрацію озону розраховували за допомогою калібровочного графіку, складеного відповідно до формули $[O_3] = D / \varepsilon \cdot \ell$, де $[O_3]$ – концентрація озону, моль·л⁻¹; D – оптична густина озоні повітряної суміші; ε – коефіцієнт екстинкції, що дорівнює 3025 при $\lambda = 254$ нм [3]; ℓ – довжина кювети, 1-7 см.

Концентрацію 4-амінотолуену, 4-ацетиламінотолуену і продуктів його подальшого перетворення у розчині визначали методом газорідинної хроматографії на хроматографі з полум'яно-іонізаційним детектором на колонці довжиною 3м і діаметром 4мм, носій інертон AW-DMCS, з нанесеною на нього нерухомою фазою SE—30 у кількості 5% від ваги носія у наступних умовах: температура випаровувача 250°C; температура термостату 190°C; швидкість газу-носія (азот) - 1.8, водороду – 1.8 і повітря -18 л·год⁻¹. В якості внутрішнього стандарту використовували 4-нітрохлорбензен.

Методика визначення констант швидкості реакції озону з 4-амінотолуеном і його ацилюваним похідним пов'язана з безперервним пропусканням озоні повітряної суміші крізь термостатований реактор типу „каталітична качка”, що містив розчинник. Після насичення розчинника озonom вводився точно визначений об'єм розчину субстрату. Змішування газової і рідинної фаз здійснювалось за рахунок коливань реактора зі швидкістю, яка дозволяла проводити експеримент у кінетичній області (≥ 8 коливань за секунду). Аналіз концентрації озону в газовій фазі до реактору і після нього проводили вище описаним методом.

Ефективні константи швидкості розраховувались відповідно до формули [5]:

$$k_{ef} = \frac{\omega([O_3]_o - [O_3]_k)}{\alpha [O_3]_k^n [ArH]_o^m}, \text{ л·моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1},$$

де ω – швидкість газового потоку, л·с⁻¹; α – коефіцієнт Генрі; $[ArH]_o$ – початкова концентрація субстрату, моль·л⁻¹; $[O_3]_o$ і $[O_3]_k$ – концентрація озону у газовій фазі до і після реактору, моль·л⁻¹; n і m – порядки реакції по компонентах.

Обговорення результатів. В розчині крижаної оцтової кислоти озон реагує з 4-амінотолуеном по N-H зв'язку аміногрупи з високою швидкістю ($k = 2,6 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, 20°C). Кінцевими продуктами окиснення в цих умовах є озоніди – продукти озонолітичної деструкції ароматичного кільця. Продукти реакції по метильній групі зі збереженою ароматичною структурою не знайдені. Механізм цих перетворень поки ще не вивчено.

4-Ацетиламінотолуен, утворений ацилюванням 4-амінотолуену, має реакційну здатність в реакції з озоном значно нижчу ($k = 0,9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, 20°C) за реакційну здатність 4-амінотолуену, що свідчить про зміну напряму атаки озоном. З утворенням більш міцного N-C зв'язку в ацильованій аміногрупі озон реагує, в першу чергу, по подвійних зв'язках ароматичного кільця і метильній групі. Але, як свідчать кінетичні дослідження, і в цих умовах сумарний вихід продуктів окиснення по метильній групі не перевищує 14% (рис.1).

$[\text{ArCH}_3]_0 = 0,4$; $[\text{O}_3]_0 = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Відомо, що при озонуванні метилбензенів ефективним методом отримання відповідних бензойних кислот є каталітичне окиснення у розчині крижаної оцтової кислоти в присутності солей металів змінної валентності і бромідів лужних металів [6].

Як каталізатори селективного окиснення озоном в розчині оцтової кислоти нами були вивчені ацетати кобальту(II), мангану(II), хрому(III) та нікелю(II). Виявилось, що потенційно кращим каталізатором окиснення 4-ацетиламінотолуену в присутності калій броміду є ацетату кобальту (II). Він з достатньо високою швидкістю окиснюється озоном, і, що дуже важливо, має найвищу швидкість ініціювання окиснення за метильною групою (таблиця 1).

Таблиця 1 – Вплив природи металу змінної валентності на селективність окиснення 4-ацетиламінотолуену озонотворним газом в оцтовій кислоті при 90°C . $[\text{Me}(\text{OAc})_n]_0 = 0,1$; $[\text{KBr}]_0 = 0,1$; $[\text{ArCH}_3]_0 = 0,4$; $[\text{O}_3]_0 = 4 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; $V_p = 0,01 \text{ л}$; $v = 0,5 \text{ л} \cdot \text{с}^{-1}$.

Каталізатор	$E_p^{298} \text{ Me}^{n+}/\text{Me}^{n+1}$ [10]	$k_{\text{Me}^{n+1} + \text{ArCH}_3}^{298}$, $\text{л} \cdot (\text{моль} \cdot \text{с})^{-1}$	$k_{\text{Me}^{n+} + \text{O}_3}^{298}$, $\text{л} \cdot (\text{моль} \cdot \text{с})^{-1}$	Вихід 4-ацетил-амінобензойної кислоти, %
Ni(OAc) ₂	0,407	$0,3 \cdot 10^{-5}$	15,0	14,3
Cr(OAc) ₃	0,740	$1,5 \cdot 10^{-5}$	44,5	17,5
Mn(OAc) ₂	1,510	$0,2 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^3$	58,7
Co(OAc) ₂	1,810	$0,8 \cdot 10^{-4}$	$9,8 \cdot 10^2$	75,0

$[\text{ArCH}_3]_0 = 0,4$; $[\text{Co}(\text{OAc})_2]_0 = 0,1$; $[\text{KBr}]_0 = 0,1$; $[\text{O}_3]_0 = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

На рис. 2 приведені результати кінетичних досліджень реакції окиснення 4-ацетиламінотолуену озоном в присутності ацетату кобальту (II) і броміду калію. Видно, що при температурі 90°C в умовах каталізу утворюється 4-ацетиламінобензойна кислота з виходом 75%.

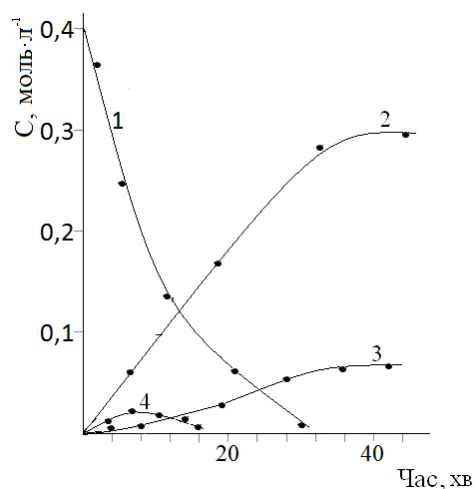


Рис. 1 - Зміна концентрації компонентів реакційної суміші при озонуванні 4-ацетиламінотолуену при 20°C : 1 – 4-ацетиламінотолуен; 2 – озоніди; 3 – 4-ацетиламінобензойна кислота; 4 – 4-ацетиламінобензальдегід.

В якості проміжних продуктів знайдено 4-ацетиламінобензальдегід і „сліди” 4-ацетиламіно-бензилового спирту. Така селективність окиснення по метильній групі стає можливою лише при високих концентраціях каталізатора і броміду калію (по 0,1 моль·л⁻¹). Початок реакції супроводжується переходом забарвлення розчину з рожевого до зеленувато-фіолетового, що свідчить про швидке окиснення Co²⁺ в Co³⁺, концентрація якого потім залишається постійною на протязі усього процесу окиснення (рис.).

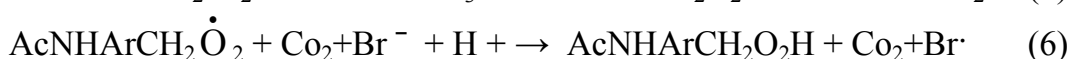
Припинення подачі озону в систему сприяє швидкому переходу Co³⁺ у Co²⁺, при цьому реакція зупиняється. Все це свідчить про те, що в присутності кобальтбромідного каталізатора озон насамперед реагує не з субстратом, а з утвореним комплексом Co²⁺Br⁻ [7]:



Утворений по реакції (2) кобальтбромідний радикал з високою швидкістю залучає молекулу 4-ацетиламінотолуену в окиснення по метильній групі:



Подальше перетворення 4-ацетиламінобензильного радикалу можна описати наступною схемою реакцій:



В умова досліджу, коли $[\text{O}_2] / [\text{O}_3] \approx 10^2$, бензильний радикал переважно перетворюється в пероксидний (р.4) і далі рекомбінує по реакції (7) з кінцевим утворенням 4-ацетиламінобензойної кислоти. Проходженням реакцій (5-6) можна знехтувати, оскільки за даними [8] при 70°C для толуену $r_5 < r_6 < r_7$ ($r_5 \approx 0,8 \cdot 10^{-6}$; $r_6 \approx 4 \cdot 10^{-5}$; $r_7 \approx 1,5 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹·с⁻¹; $[\text{ArCH}_3]_0 = 0,5$; $[\text{Co}_2 + \text{Br}]_0 = 1,9 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹; $k_5 = 1,6$; $k_6 = 2,1 \cdot 10^3$; $k_7 = 108$ л·моль⁻¹·с⁻¹ [9]).

Висновки. Вивчено реакцію озону з 4-ацетиламінотолуеном. Показана можливість окиснення 4-ацетиламінотолуену по метильній групі зі збереженням ароматичної структури. В присутності кобальтбромідного каталізатора вихід 4-ацетиламінобензойної кислоти досягає 75 %.

Список літератури: 1. Майофис, Л. С. Технология химко-фармацевтических препаратов [Текст] / Л. С. Майофис. – Л.: Мед. литература, 1958. – 538 с. 2. Рубцов, М. В. Синтетические химко-фармацевтические препараты [Текст] / М. В. Рубцов, А. Г. Байчиков. – М.: Медицина, 1971. – 328 с. 3. Галстян, Г.А. Кинетика и механизм каталитической реакции озона с метилбензолами в уксусной кислоте [Текст] / Г. А. Галстян, Т. М. Галстян, Л. И. Микуленко // Кинетика и катализ. – 1994. – Т.35, №2. – С. 255-260. 4. Галстян, Г. А. Озон и его реакции с ароматическими соединениями в жидкой

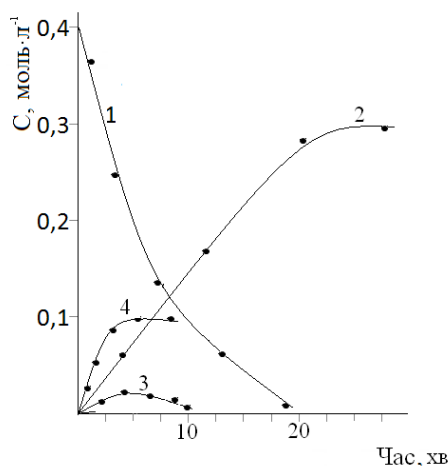


Рис. 2 – Зміна концентрації компонентів реакційної суміші при озонуванні 4-ацетиламінотолуену в присутності кобальтбромідного каталізатора при 90°C: 1 – 4-ацетиламінотолуен; 2 – 4-ацетиламінобензойна кислота; 3 – 4-ацетиламінобензальдегід; 4 – Co³⁺.

фазе [Текст] / Г. А. Галстян, Н. Ф. Тюпало, С. Д. Разумовский. – Луганськ: ВУНУ, 2004. – 272с. **5.** Розумовський, С. Д. Озон та його реакції з аліфатичними сполуками [Текст] / С. Д. Розумовський, Г. А. Галстян, М. Ф. Тюпало. – Луганськ: СУДУ, 2000. – 318 с. **6.** Галстян, Г. А. Реакції озона с алкілбензолами в жидкой фазе [Текст] / Г. А. Галстян // Журн. физ. химии. – 1992. – Т. 66, №4. – С. 875–878. **7.** Галстян, А. Г. Кинетика и механизм окисления 4–нитротолуола озоном в растворе уксусной кислоты в присутствии металлбромидного катализатора [Текст] / А. Г. Галстян, Н. Ф. Тюпало, П. Ю. Андреев // Кинетика и катализ. – 2003. – Т.44, №1. – С. 91–94. **8.** Захаров, И. В. Механизм и параметры окисления алкилароматических углеводородов в присутствии ионов кобальта и брома [Текст] / И. В. Захаров, Ю. В. Галетий // Нефтехимия. – 1978. – Т.18, № 4. – С.615–621. **9.** Захаров, И. В. Кобальтбромидный катализ окисления органических соединений [Текст] / И. В. Захаров, Ю. В. Галетий, В. А. Адамян // Кинетика и катализ.–1991. – Т.32, №1. – С.39–44. **10.** Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии [Текст] / Ю. Ю. Лурье– М.: Химия, 1967. – 390 с.

Надійшла до редколегії 08.01.2014

УДК 541.127: 542.943

Спосіб отримання 4-амінобензойної кислоти –напівпродукту для синтезу анестезуючих препаратів/ Галстян А. Г. // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Х: НТУ «ХПІ», – 2014. – № 7 (1050). – С.126-130. – Бібліогр.: 10 назв. ISSN 2079-5459

Исследована реакция окисления 4-аминотолуола озоном в уксусной кислоте. Показано, что после предварительного ацилирования субстрата и в присутствии катализатора окисление протекает в основном по метильной группе с образованием 4-ацетиламинобензойной кислоты с выходом 75%. Предложен механизм каталитического озонирования, который соответствует экспериментальным данным.

Ключевые слова: окисление, 4-ацетиламинотолуол, озон, уксусная кислота.

Method for 4-aminobenzoic acid – intermediates for the synthesis of anesthetic drugs/ A. G. Galstyan //Bulletin of NTU “KhPI”. Series: New decisions of modern technologies. – Kharkov: NTU “KhPI”, 2014.-№ 7 (1050).- P.126-130. Bibliogr.:10. ISSN 2079-5459

The studied of reaction of the oxidation of 4-aminotoluene ozone in acetic acid. It is shown that after a preliminary substrate and acylation in the presence of a catalyst, oxidation occurs mainly on the methyl group to give 4-benzoic acid in 75%. Proposed the mechanism of catalytic ozonation, which is consistent with experimental data.

Keywords: oxidation, 4-acetylaminotoluene, ozone, acetic acid.

УДК 665.36

А. О. НЕТРЕБА, аспірант, НТУ «ХПІ»;

Ф. Ф. ГЛАДКИЙ, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ»

РАЦІОНАЛЬНІ УМОВИ ВИДАЛЕННЯ ВОСКОПОДІБНИХ РЕЧОВИН ІЗ СОНЯШНИКОВОЇ ОЛІЇ

Досліджено процес кристалізації воскоподібних речовин із соняшnikової олії. Встановлено раціональні умови проведення процесу та доведено можливість використання методу інтенсивного охолодження при вилученні воскоподібних речовин (вінтеризації). Показано можливість збільшення термінів зберігання олії при використанні волокнистих фільтруючих матеріалів.

Ключеві слова: соняшnikова олія, воскоподібні речовини, кристалізація, волокнисті фільтруючі матеріали.

Вступ. При оцінці якості олії важливе значення мають не тільки її фізико-хімічні показники, але і товарний вигляд, який визначається ступенем її прозорості, що в свою чергу залежить від присутності в ній воскоподібних речовин. В роботах [1–3] описана класична схема вилучення воскоподібних речовин із рослинних олій, яка складається із обережного поступового охолодження олії до температури кристалізації воску,

© А. О. НЕТРЕБА, Ф. Ф. ГЛАДКИЙ, 2014