

Химические науки

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ДИФТОРХЛОРМЕТАНА

Задорожный М.Г., Шишкин Е.В.

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, e-mail: blutdeus@gmail.com

В настоящее время дифторхлорметан используется как исходное вещество при синтезе тетрафторэтилена, хладагент в промышленных и бытовых холодильниках и кондиционерах. Широкое применение дифторхлорметана а также продуктов на его основе обуславливает необходимость совершенствования процесса его получения.

Системный анализ производства дифторхлорметана, осуществляемый на ВОАО «Химпром» путем жидкофазного гидрофторирования хлороформа в присутствии катализатора пятихлористой сурьмы, позволил выявить основные недостатки процесса: попадание в реакционную массу – раствор пентахлорида сурьмы в хлороформе – большого количества жидкого фтористого водорода вызывает экстракцию пентахлорида сурьмы с выделением слоя, представляющего собой раствор пентахлорида сурьмы во фтористом водороде. Это явление приводит к прекращению контакта хлороформа и фторирующего агента, в результате реакция гидрофторирования останавливается.

Анализ результатов патентно-информационного поиска свидетельствует о том, что с целью интенсификации процесса получения дифторхлорметана целесообразным направлением совершенствования является испарение фтористого водорода перед подачей в реактор.

Новый способ получения дифторхлорметана позволил устранить экстракцию пентахлорида сурьмы фтористым водородом, уменьшить коррозию оборудования, увеличить пробег катализатора а установка в реактор распределительного устройства позволяет увеличить степень конверсии по фтористому водороду до 99%. Производительность нового способа в общем случае повысилась на 30%

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ДЕЗАМИНИРОВАНИЯ В СИНТЕЗЕ ПИРИМИДИНОВОГО КОМПОНЕНТА ВИТАМИНА В₁

Литвак М.М.

НИУ «Белгородский государственный университет», Белгород, e-mail: info@bsu.edu.ru

Изучены побочные реакции дезаминирования в синтезе пириимидинового компонента – полупродукта витамина В₁. Предложены методики контроля дезаминирования, которые могут быть использованы в совершенствовании технологического процесса.

В качестве пириимидинового компонента в двухкомпонентной схеме синтеза витамина В₁, обычно используют гидрохлорид 4-амино-2-метил-5-хлорометилпириимидин (ХАП·НСl). Его получают путем продолжительного гидрохлорирования 4-амино-2-метил-5-этоксиметилпириимидина при 70 °С в среде подходящих органических растворителей с добавлением воды для обеспечения хотя бы частичной растворимости ХАП·НСl и создания требуемой высокой концентрации НСl [1]. Реакция осложняется процессами дезаминирования и гидролиза [2].

Проведенные нами ЯМР - исследования показали, что в целевом ХАП·НСl мольная доля всех продуктов дезаминирования (замещение NH₂-группы на Cl) может составлять до 13-15%. При такой степени дезаминирования образец должен содержать до 3,8% (масс.) NH₄Cl (показано, что в процессе выделения «сырого» ХАП·НСl фильтрацией потери NH₄Cl с фильтратом незначительны). На наш взгляд, наиболее достоверная информация о составе «сырого» ХАП·НСl может быть получена из результатов комплексного исследования: определения 5-хлорометилпириимидинов по ковалентно связанному атому хлора с помощью титриметрии и ГЖХ [3]; а также определения примеси NH₄Cl.

Наиболее употребляемая методика определения NH₄Cl основана на его количественном взаимодействии с формалином под действием щелочи с образованием уротропина; возникающий при этом в эквивалентном количестве НСl оттитровывают щелочью [1]. Однако было неясно, в какой мере гидролиз ХАП·НСl, протекаемый в условиях анализа, будет сказываться на результате определения NH₄Cl.

Предложенный нами способ определения примеси NH₄Cl основан на количественном улавливании аммиака, выделяющегося при обработке щелочью образца «сырого» ХАП·НСl в оптимизированных условиях, исключающих влияние возможных отрицательных факторов на результаты анализа. Установку для анализа собирают как описано ниже. Круглодонную колбу, снабженную капелной воронкой с «обратной связью» и газоотводной трубкой, соединяют с поглотительной мерной пробиркой (типа промывной склянки Дрекслея). Поглотительную пробирку подсоединяют к вакуумному насосу.

Вначале опыта в колбу последовательно помещают около 2 г «сырого» ХАП·НСl (взвешивают на аналитических весах) и около 2 г чешуированного NaOH, капелную воронку заполняют водой в количестве 10,0 мл, а в пробирку для поглощения NH₃ из бюретки прибавляют 10,0 мл 0,2 н. серной кислоты. Далее, снизив давление в установке до 30–35 мм рт. ст., в

реакционную колбу постепенно прибавляют воду, не допуская сильного «вскипания» раствора H_2SO_4 в поглотительной пробирке. Содержимое реакционной колбы легкими движениями взбалтывают до получения раствора. После прекращения выделения пузырьков газа реакционную колбу плавно помещают в заранее нагретую до $85^\circ C$ водяную баню. Через несколько минут отмечается поступление конденсата в поглотительную пробирку. Нагрев колбы продолжают до сбора в поглотительной пробирке около 5 мл конденсата, что легко контролировать по приросту объема раствора серной кислоты. Контрольные эксперименты показывают, что эти условия являются достаточными для полной десорбции NH_3 .

Методом титриметрии определяют NH_3 и делают перерасчет на содержание NH_4Cl в «сыром» ХАП-НСI. Результаты анализа хорошо согласуются с таковыми, полученными независимым методом с помощью ПМР (рабочая частота 250 МГц) по интегральным интенсивностям сигналов NH_2 -групп аминопиримиди-

нов и примесного NH_4Cl (триплет с δ 7,87 м.д., $J_{N-H} = 51,3$ Гц).

Имеются экспериментальные данные, показывающие, что проведение аналогичного анализа без использования вакуумной системы и нагреве реакционной массы до $120^\circ C$ (для обеспечения полноты десорбции NH_3) приводит к значительному завышению результатов анализа (на 150%!), вследствие, по-видимому, деструкции пиримидинового цикла в жестких условиях (температура, избыток щелочи) с образованием летучих соединений основного характера.

Проведенные исследования могут быть использованы в совершенствовании технологического процесса витамина B_1 .

Список литературы

1. Березовский В.М. Химия витаминов. – М., 1973.
2. Литвак М.М. О возможных примесях в гидрохлориде 2-метил-4-амино-5-хлорометилпиримидина и качестве получаемого из него витамина B_1 // Хим.-фарм. журн. – 1999. – №2. – С. 43–45.
3. Литвак М.М., Луценко Т.П., Орел Г.П. Определение 4-амино-2-метил-5-этоксиметилпиримидина в дигидробромиде 4-амино-2-метил-5-бромометилпиримидина методом ГЖХ // Ред. Хим.-фарм. журн. Деп. 23.03.91, № 2166-691.

Экология и рациональное природопользование

ИЗМЕНЕНИЕ РАСТИТЕЛЬНОГО ПОКРОВА ТРАВЯНЫХ ЭКОСИСТЕМ ТУВЫ ПОД ВЛИЯНИЕМ АНТРОПОГЕННОЙ НАГРУЗКИ

Самбуу А.Д., Лайдып А.М.

*Тувинский институт комплексного освоения природных ресурсов СО РАН;
Тувинский государственный университет, Кызыл,
e-mail: sambuu@mail.ru*

Евразийские степи, занимающие около 8 млн км², распаханы на 65-70% (Степи..., 2002). Большие массивы нераспаханных земель остались в Центральной Азии. Центральноазиатские степи, к которым принадлежат степи Тувы, до сих пор представляют хранилище видового и экосистемного биоразнообразия и являются вместе с тем возобновляемым ресурсом, используемым в хозяйственной деятельности. Значительные территории степей находятся под пастбищным прессом, что может привести к их деградации.

Под влиянием антропогенной нагрузки на травяные экосистемы происходят существенные изменения структуры растительного вещества, в значительной степени меняются параметры биологического круговорота. Оценке продукционного потенциала пастбищ котловин Тувы в научной литературе уделено особое внимание. В работах А.А. Горшковой, Г.К. Зверевой (1982), А.А. Титляновой и многих других ученых. (2002) и др. Так, в Туве, в частности влияние выпаса, в разных зонах приводят к разным результатам.

В лесостепной зоне в суходольных лугах под влиянием пастбищной нагрузки уменьша-

ются общие запасы растительного вещества, в растительном покрове преобладают многолетние дерновинные и короткокорневищные злаки. Многолетние данные запасов зеленой фитомассы не превышают 200 г/м², надземная мортмасса близка к зеленой фитомассе, а подземная растительная масса колеблется около – 2000 г/м².

В зоне настоящих степей легкий выпас приводит к развитию разнотравно-злаковых мелкодерновинных сообществ, устойчивых к выпасу. Общие запасы растительного вещества приближаются к 2800 г/м². При снятии пастбищной нагрузки, после 3-5 лет заповедания, на участке происходит смена растительного покрова на разнотравно-крупнодерновинную степь. Общие запасы растительного вещества увеличиваются до 2 раз. Мертвое надземное растительное вещество превышает фитомассу в 4 раза. Подземное растительное вещество также значительно увеличивается, причем доля живых корней превышает мертвые в 1,5 раза. Перевыпас также приводит к смене растительного покрова. Степь представлена типчаково-осоковой ассоциацией, с низкими общими запасами растительного вещества. В подземной сфере преобладает мертвая неразложившаяся фракция.

В зоне сухих степей преобладают разнотравно-ковыльные, разнотравно- тонконоговые сухие степи, которые в течение длительного времени находятся под влиянием пастбищной нагрузки. Общие запасы растительного вещества этих степей не превышают 3500 г/м². При заповедании этой степи не происходит смены ассоциации, изменяется только структура растительного вещества.