

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ
ПИРИДИНА В ТОЛУОЛЕ**© 2010 Мартынова А.Ю., к.т.н.,
Гапотченко Н.П., к.т.н.,
Белянцева Л.А. (УХИИ)

Использование толуола с примесью пиридина оказывает негативное влияние на процесс хлорирования толуола, применяемый для производства широкого ассортимента продукции. Определение точного содержания пиридина до недавних пор не представлялось возможным из-за отсутствия соответствующего метода. В статье описан разработанный нами метод, позволяющий осуществлять текущий контроль содержания пиридина в толуоле.

The use of toluene with admixture of pyridine has negative influence on the process of chlorinating of toluene, applied for production of wide assortment of products. Until recently determination of exact of pyridine content was not possible for lack of the proper method.

The developed by us method allowing to carry out the current control of pyridine content in a toluene is described in the article.

Ключевые слова: толуол, хлорирование, экстракт, пиридин, полиметиновый краситель.

Ароматические углеводороды находят широкое применение в органическом синтезе благодаря высокой реакционной способности бензольного кольца. По своей ценности они приближаются к олефинам, на их основе получают огромный ассортимент ликвидных продуктов. Толуол – важное химическое сырье, для него характерны реакции электрофильного замещения в бензольном ядре и превращения метильной группы при сохранении ядра. Электрофильное замещение происходит легче, чем в бензоле, и направляется главным образом в пара-, и орто- положения. Превращения метильной группы происходят по радикальному механизму. Хлорирование при УФ-облучении и нагревании приводит к образованию бензилхлорида $C_6H_5CH_2Cl$, хлористого бензилидена $C_6H_5CHCl_2$ и бензотрихлорида $C_6H_5Cl_3$. Хлорпроизводные толуола находят широкое применение в технике и быту.

В промышленности хлорирование проводят в присутствии $FeCl_3$. Исходное сырье для хлорирования – толуол, полученный, главным образом, путем переработки нефтяных фракций или продуктов коксования каменных углей.

К качеству толуола для хлорирования предъявляют довольно жесткие требования. Качество коксохимического толуола, используемого в этих целях, нормируется ГОСТ 9880-76 «Толуол каменноугольный и сланцевый. Технические условия». (марка А). В табл. 1 приведены нормируемые показатели качества толуола.

Использование для хлорирования с целью получения бензотрихлорида коксохимического толуола в ряде случаев сопровождается повышенным расходом толуола и снижением выхода целевого продукта. Проведенные исследования показали, что незначительные примеси пиридина в толуоле (около 0,001 %) способствуют повышению расхода толуола примерно на 3 %, инициатора – на 10-12 %, а объем кубового остатка увеличивается приблизительно в 1,4 раза*.

* По данным технологов Запорожского Государственного предприятия «Кремний-полимер»

Таблица 1

Наименование показателя	Норма по ГОСТ 9880-76 Марка А
Плотность при 20 °С, кг/м ³	865-867
Границы перегонки; 95 % (по объему) от начала кипения перегоняется в интервале температур, °С (учитывая температуру кипения чистого толуола 110,6 °С)	≤ 0,6
Содержание основное вещество, %	≥ 99,2
Окраска серной кислоты, номер образцовой шкалы	≤ 0,15
Реакция водной вытяжки	нейтральная
Испытания медной пластины	выдерживает

Известные в литературе методы определения пиридина распространяются, в основном, на промышленные выбросы и атмосферный воздух [1, 2, 3].

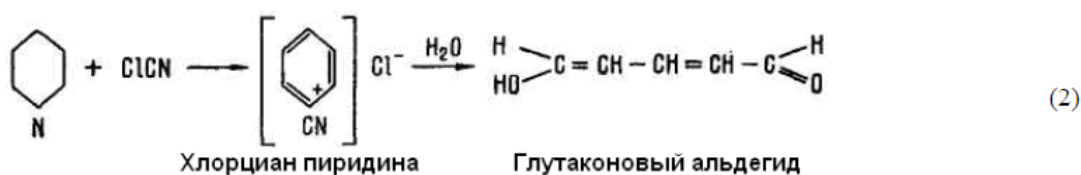
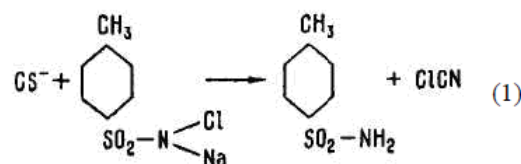
В [4] показана возможность определения пиридина в ароматических углеводородах, основанная на предварительной экстракции пиридина раствором соляной кислоты с последующим фотометрическим измерением окрашенного комплекса, образующегося при взаимодействии пиридина с раствором бензидина и бромистого циана.

С целью контроля качества толуола, идущего на хлорирование, проведены исследования по разработке методики, позволяющей контролировать массовую долю пиридина в толуоле.

В настоящем исследовании в основу разработки методики положена реакция Кенига [5], заключающаяся во взаимо-

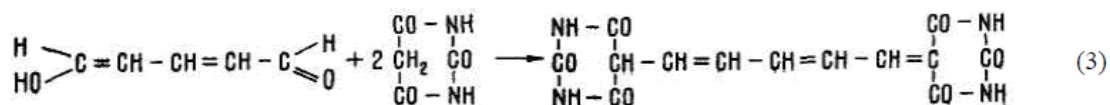
действии пиридиновых оснований с роданидом калия, хлораминном Б и барбитуровой кислотой и образовании полиметинового красителя.

Схема образования полиметинового красителя следующая. Роданид (или цианид) при помощи водорастворимого хлораминна (в данном случае хлораминна Т или хлораминна Б) переводят в хлорциан, взаимодействие которого с пиридином приводит к раскрытию пиридинового цикла с образованием глутаконового альдегида [5] (1, 2):



Глутаконовый альдегид имеет подвижный атом водорода, который, взаимодействуя с ароматическими аминами (в нашем случае – с

барбитуровой кислотой), образует дианилы – полиметиновые красители (3):



Дианил барбитуровой кислоты окрашен в красный цвет. Интенсивность окраски получаемого дианила зависит от концентрации пиридина в растворе.

Для разработки методики, являющейся целью нашего исследования, использовали модельные растворы пиридина в толуоле. К толуолу добавляли предварительно рассчитанное количество пиридина и тщательно перемешивали (использовали растворы пиридина в толуоле с о следующими значениями массовой доли пиридина, %: 0,0005; 0,001; 0,0015). Пиридин извлекали

серной кислотой [6]. В ходе проведения исследования установлены оптимальные концентрация и объем раствора серной кислоты, используемой для экстракции пиридина из толуола.

Пиридин из толуола экстрагировали фиксированным объемом (10 см³) раствора серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента (с[1/2 H₂SO₄]) 0,5 моль/дм³. После разделения слоев, нижний кислотный слой сливали и экстракцию повторяли еще дважды.

Таблица 2

№ п/п	ω _{расч.} %	ω _{эксп.} %	ω _{расч.} - ω _{эксп.} , %	Погрешность за счет экстракции, %
1	0,00051	0,00049	0,00002	4,0
2	0,00050	0,00049	0,00001	2,0
3	0,00103	0,00098	0,00005	5,0
4	0,00104	0,00099	0,00005	4,9
5	0,00152	0,00146	0,00006	4,0
6	0,00158	0,00153	0,00005	3,2

Экстракты собирали в мерную колбу и использовали для количественного определения пиридина. Массу пиридина в экстракте (в мкг) определяли по градуировочной характеристике. Для построения градуировочной характеристики использовали государственный стандартный образец состава раствора пиридина в серной кислоте (ДСЗУ 022.73-97) с массовой концентрацией пиридина 100 мкг/см³. Полноту экстракции оценивали по результату операций «введено – получено». В табл. 2 приведены результаты, позволяющие оценить полноту экстракции пиридина из толуола согласно установленным в методике условиям, где: ω_{расч.} – расчетное значение массовой доли пиридина в толуоле, %, ω_{эксп.} – экспериментально полученное значение массовой доли пиридина в толуоле, %.

Как видно из данных табл. 2, при анализе модельных растворов пиридина в толуоле

достигается достаточно высокая степень экстракции пиридина из толуола и, следовательно, достаточно точное определение массовой доли пиридина.

С использованием разработанной методики набран массив данных по определению содержания пиридина в производственных пробах коксохимического толуола с различной долей определяемого вещества.

Пробы толуола отобраны на коксохимических предприятиях, производящих толуол для синтеза. Данные по определению содержания пиридина в производственных пробах приведены в табл. 3. Один из шести (№ 4) приведенных в табл. 3 результатов свидетельствует о повышенном содержании пиридина и непригодности данного образца толуола для синтеза бензотрихлорида.

Таблица 3

№ Пробы	Массовая доля пиридина в исследуемой пробе, %, в параллельных определениях		
	1	2	3
1	0,000048	0,000052	0,000050
2	0,00072	0,00071	0,00071
3	0,00090	0,00092	0,00094
4	0,0020	0,0022	0,0029
5	0,000061	0,000060	0,000065
6	0,000082	0,000085	0,000083

Для проверки точности метода использовали метод добавок.

Из каждой исходной пробы толуола отбирали две аликвоты по 100 см³. Первую аликвоту анализировали без изменения в соответствии с прописью разработанной методики и по градуировочной характеристике определяли массу пиридина в мкг. Ко второй аликвоте делали добавку пиридина. В качестве добавки использовали стандартный

образец. Массу добавки рассчитывали с учетом массы пиридина, полученной в первой аликвоте. Она составляла около 50 % от содержания пиридина в первой аликвоте.

В табл. 4 приведены результаты, полученные при введении добавок.

Результаты, полученные с применением метода добавок, свидетельствуют об удовлетворительной точности метода.

Таблица 4

Масса пиридина в аликвоте пробы, (А), мкг	Масса добавки пиридина, мкг	Расчетное значение массы пиридина в аликвоте пробы с добавкой, мкг	Экспериментально полученное значение массы пиридина в аликвоте пробы с добавкой, (В), мкг	Экспериментально полученная масса добавки, (В-А), мкг
43	20	63	62	19
91	40	131	127	36
125	60	185	181	56
84	40	124	126	42
262	130	392	387	125

Проведена метрологическая оценка погрешности и установлены метрологические характеристики методики. Погрешность результатов измерения массовой доли пиридина в толуоле складывается как композиция распределения случайных и неслучайных остатков систематических погрешностей и составляет $\delta = 10\%$.

Выводы

Результаты выполненных исследований позволили разработать методику, позволяющую оценить пригодность толуола для синтеза хлорпроизводных. Своевременное обнаружение партии толуола с повышенным содержанием пиридина позволит

предотвратить ухудшение технологических характеристик процесса производства продуктов на основе хлорпроизводных толуола.

Библиографический список

1. РД 52.04.186-89 Руководство по контролю загрязнения атмосферы. – М.: Гос. Ком. по гидрометеорологии, Гос. Ком. СССР по гидрометеорологии, Минздрав СССР, 1991. – С. 243-247.
2. РД 52.04.53-85 Методические указания по определению содержания пиридина в атмосферном воздухе с отбором проб на пленочный сорбент. – Л.: 1986. – 7 с.

3. *Сборник методик по определению концентраций загрязняющих веществ в промышленных выбросах. Гос. Ком. по гидрометеорологии и контролю природной среды.* – Л.: Гидрометеоизд., 1987. – С. 168-169.

4. *Коренман И.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений.* – М.: Химия, 1975. – 105 с.

5. *Привалов В.Е., Хлопкова Л.И., Панков Г.И. Анализ сточных вод коксохимических заводов.* – М.: Металлургия, 1976. – 63 с.

6. *Брон А.А. Переработка каменноугольной смолы.* – М.: Гос. Научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1963. – 82 с.

Рукопись поступила в редакцию 22.10.2009

ПАМЯТКА ДЛЯ АВТОРОВ

«Углехимический журнал» печатает статьи по своему профилю, не предназначенные для публикации в других изданиях. Рукописи принимаются на украинском и русском языках на дискетах или дисках, сделанных в системах не ниже Windows 2000, XP и Офис того же выпуска или по электронной почте. Объем рукописи (с рисунками и таблицами) не должен превышать 20 стр. машинного текста через два интервала.

Статья должна сопровождаться индексом УДК, аннотацией на языке оригинала и на английском языке и ключевыми словами. Фамилии авторов приводятся с полным и сокращенным наименованием их организаций. В названии следует избегать слов «к вопросу», «исследование», «изучение», так как все статьи, как правило, пишутся к вопросу и являются результатом изучения и исследования. В аннотации не повторять названия статьи.

Рисунки и таблицы выполняются только в черно-белом варианте. Они должны быть компактными, иметь порядковый номер (если их несколько) и заголовок. При наличии одного рисунка (таблицы) слово «рисунк» («таблица») не пишется. На рисунках допускаются минимальные цифровые и текстовые обозначения; поясняющие надписи выносятся в подписи под рисунком или в текст статьи. Колонки и горизонтальные линейки в таблицах нумеруются лишь в том случае, если на них даются ссылки в тексте. Таблицы не должны дублировать текстовой или графический материал.

Математические и химические формулы должны быть напечатаны или аккуратно вписаны стандартным шрифтом. Уравнения начинаются с красной строки и нумеруются арабскими цифрами в круглых скобках у правого поля. Формулы и уравнения являются полноправными членами предложения и подчиняются всем правилам грамматики.

Можно пользоваться общепринятыми сокращениями. В случае собственных сокращений нужно давать их расшифровку при первом упоминании. Слова «уравнение», «рисунк», «таблица» с цифрами в тексте статьи сокращаются (например, ур. (1), рис.2, табл.3).

Литературные ссылки даются в квадратных скобках и нумеруются в порядке цитирования. В таком же порядке они приводятся в библиографическом списке в конце статьи, причем ссылки на иностранные источники даются на языке оригинала.

Для возможной переписки авторы должны указать свой адрес, телефон, e-mail.

Рукописи, не отвечающие настоящим требованиям, не рассматриваются.

Редакция оставляет за собой право проводить сокращение и редакционную правку рукописей.

По всем вопросам обращайтесь в редакцию «Углехимического журнала»: ул. Веснина 7, 61023 Харьков, Украина, тел. (057) 704-1319, факс (057) 704-1323, e-mail: nto@ukhin.org.ua