

Г. РАЯЛО, Tiia САВИЧ, В. ДЕМЕНТЬЕВА

**РАВНОВЕСНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА
В РЕАГИРУЮЩИХ С НИМ СИСТЕМАХ ИЗ ИЗОПРЕНА
И ЕГО ГИДРОХЛОРИДОВ**G. RAJALO, Tiia SAVIC, V. DEMENTJEVA. VESINIKKLORIIDI TASAKAALULINE LAHUSTUVUS
TEMAGA REAGEERIVATES ISOPREENIST JA ISOPREENHÜDROKLORIIDIDEST KOOSNE-
VATES SÜSTEEMIDESG. RAJALO, Tiia SAVICH, V. DEMENTYEVA. THE EQUILIBRIAL SOLUBILITY OF HYDROGEN
CHLORIDE IN SYSTEMS REACTING WITH IT AND CONSISTING OF ISOPRENE AND
ISOPENTENYLCHLORIDES

(Представлена О. Эйзенем)

В технологических расчетах по проектированию реакторов для гидрохлорирования жидких алкадиенов, в том числе изопрена, необходимо знать о связи между равновесными концентрациями хлористого водорода в жидкой и газовой фазах. Процесс абсорбции хлористого водорода в таких реакторах сопровождается химической реакцией в жидкости и испарением компонентов жидкости в газовую фазу. С точки зрения массопередачи, мы имеем дело с многокомпонентной разнонаправленной диффузией как в жидкой, так и в газовой фазе. Потoki абсорбирующегося хлористого водорода и жидких испаряющихся компонентов имеют разные направления. При этом скорости потоков изопрена и его гидрохлоридов различаются из-за большой разности упругости паров.

Поскольку непосредственное измерение равновесных концентраций хлористого водорода на поверхности контакта фаз невозможно, их следует рассчитывать из экспериментальных данных по концентрациям компонентов в глубине жидкости и физико-химическим основам проведения процесса. За основу расчета равновесных концентраций нами принята кинетическая теория Максвелла. Методика проведения опытов и расчета равновесных концентраций приведена в нашей предыдущей статье [1].

Связь между равновесными концентрациями хлористого водорода в газовой и жидкой фазах определяется законом Генри и дополнительным уравнением, выражающим зависимость константы Генри от температуры и концентраций других компонентов.

Нами найдена корреляция между константой Генри и температурой:

$$\ln E = 6,12 - \frac{996,6}{T},$$

где E — константа Генри в атм, T — температура в К.

Справедливость этой корреляции на основе 54 опытов подтверждается коэффициентом корреляции $R = 0,82$.

Нужно отметить отсутствие статистически надежной корреляции между $\ln E$ и x , а также между $\ln E$ и $\frac{x}{T}$, где x — мольная доля изопрена. Это указывает на незначительную разницу растворимости хлористого водорода в изопрене и его гидрохлоридах.

На основе полученных данных можно рассчитать приближенное значение теплового эффекта растворения хлористого водорода:

$$\Delta H = 8300 \text{ Дж/моль.}$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Савич Т., Дементьева В., Райло Г. Равновесная растворимость хлористого водорода в реагирующих с ним системах из пиперилена и его гидрохлоридов. — Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 1977, т. 26, № 2, с. 83—88.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
24/XI 1977

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 28. KÕIDE
KEEMIA. 1979, NR. 1

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 28
ХИМИЯ. 1979, № 1

Эльви МУКС, А. ЭРМ, Силья КАБРАЛ, К. ЛЭЭТС

УДК 547.32

ПРОДУКТЫ ХЛОРИРОВАНИЯ 2-МЕТИЛ-2-БУТЕНА

Eelvi MUKS, A. ERM, Silja KABRAL, K. LÄÄTS. 2-METÜÜL-2-BUTEENI KLOORIMISE PRODUKTID
Eelvi MUKS, A. ERM, Silja KABRAL, K. LÄÄTS. PRODUCTS FROM THE CHLORINATION OF
2-METHYL-2-BUTENE

Ранее установлено, что при хлорировании 2-метил-2-бутена (I) образуются 3-хлор-2-метил-1-бутен (II) и 1-хлор-2-метил-2-бутен (III), а также несколько побочных продуктов [1-4].

Нами изучен состав продукта хлорирования алкена (I) с газообразным хлором при температуре от -10 до -15°C в присутствии эквивалентного количества Na_2CO_3 с превращением 70—80% алкена в хлорпроизводные. Состав продукта исследовался методом ГЖХ. Отдельные компоненты выделялись ректификацией и идентифицировались на основе спектров ПМР и реакции взаимной изомеризации. Единственным продуктом аллильного типа являлся хлорид (II). Непосредственного образования в изученных условиях *E*- и *Z*-1-хлор-2-метил-2-бутенов (IIIЕ и IIIZ) не установлено. Однако последние легко образовывались при нагревании хлорида (II) в результате аллильной перегруппировки. Поэтому