

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.127.2+547.31.5.2

КИНЕТИКА И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ
ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

I. КИНЕТИКА ГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ ИЗОПРЕНА И ОПТИМАЛЬНЫЕ
УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ 1-ХЛОР-3-МЕТИЛБУТЕНА-2

Ф. Х. СИГРЯН, Н. А. ПАПАЗЯН и Г. М. МКРЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
полимерных продуктов (Ереван)

Поступило 5 IX 1972

Показано, что гидрохлорирование изопрена соляной кислотой протекает с довольно большой скоростью без применения катализаторов при создании эмульсионного состояния в реакторе. Установлены кинетические закономерности реакции при изменении концентрации соляной кислоты, соотношения исходных веществ и температуры реакции, а также оптимальные условия получения 1-хлор-3-метилбутена-2 с максимальным выходом (92%). Аналогичные результаты достигнуты и при осуществлении процесса непрерывным способом.

Рис. 5, библиографические ссылки 5.

Изучением вопроса гидрохлорирования изопрена в 1-хлор-3-метилбутен-2 занимались многие авторы [1—4]. Лучшие результаты (80—82%) получены при перемешивании изопрена с конц. соляной кислотой (1:2,5 моля) в течение 2 час. при 10—15° [3].

Цель настоящей работы—выбор оптимальных условий гидрохлорирования изопрена с помощью соляной кислоты для получения 1-хлор-3-метилбутена-2 с максимальным выходом.

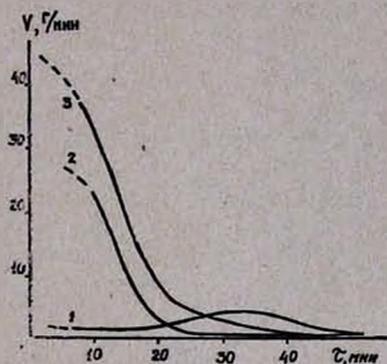
При выполнении данной задачи использован метод хроматографического измерения скоростей изменения компонентов химической реакции во времени [5].

Экспериментальная часть

Гидрохлорирование изопрена. В 2 л колбу помещали изопрен и соляную кислоту и энергично перемешивали при комнатной температуре. Температура в реакционной зоне повышалась за счет теплового эффекта реакции. Для сравнения параметров опытов через 1—3 мин. записывали температуру в реакционной зоне. Через каждые 10—15 мин. из органического слоя брали пробу для хроматографического анализа. Анализ

1,3-дихлор-3-метилбутана (около 20%) нежелательного продукта в производстве 1-хлор-3-метилбутена-2. Это объясняется увеличением скорости реакции гидрохлорирования изопрена избытком хлористого водорода, приводящим к накоплению II и III в момент, когда концентрация хлористого водорода еще достаточно высока, что приводит к увеличению скорости образования 1,3-дихлор-3-метилбутана (рис. 1). Остановка реакции при сравнительно малой конверсии изопрена для обеспечения максимального выхода II и III в этом случае тоже не давала желательных результатов, т. к. скорость дальнейшего гидрохлорирования гидрохлоридов изопрена в реакционной зоне довольно высока.

Рис. 1. Скорость изменения компонентов реакции гидрохлорирования изопрена при 24° и соотношении хлористого водорода и изопрена 1,5. 1 — 1,3-дихлор-3-метилбутан; 2 — изопрен; 3 — гидрохлориды изопрена.



Лучшие результаты получаются при соотношении хлористого водорода и изопрена в начале реакции, равном 1. В этом случае образование в значительных количествах II и III снижает концентрацию хлористого водорода в неорганическом слое, что приводит к уменьшению числа вероятных встреч гидрохлоридов изопрена с молекулами хлористого водорода.

На скорость реакции гидрохлорирования изопрена сильно влияет интенсивность перемешивания фаз. Например, при стоянии изопрена с соляной кислотой без перемешивания за счет диффузии (с поверхности раздела фаз, равной 426 см²) удалось обеспечить примерно 50% конверсии изопрена только за 92 часа. С увеличением скорости перемешивания фаз скорость реакции увеличивается, но после создания эмульсионного состояния дальнейшее увеличение скорости вращения мешалки не влияет на скорость гидрохлорирования. Поэтому для получения сравнимых результатов мы выбрали одинаковые реакторы, и реакцию вели при одинаковых оборотах мешалки, создавая эмульсионное состояние в реакторе.

Изучение реакции гидрохлорирования при 18—20° и соотношении хлористого водорода и изопрена, равного 1:1, показывает, что скорость присоединения первой молекулы хлористого водорода после 15—20 мин. (когда концентрация HCl в неорганическом слое меньше 27%) начинает резко уменьшаться (рис. 2), а через 70—80 мин. (при концентрации HCl 17%) образование 1-хлор-3-метилбутена-2 становится незначительным.

Проведение реакции гидрохлорирования таким способом не позволяет увеличивать конверсию изопрена выше 55% без уменьшения выхода гидрохлоридов II и III. Учитывая, что скорость присоединения первой молекулы хлористого водорода к изопрену в начале реакции значительно больше скорости его присоединения к гидрохлоридам изопрена (рис. 2), мы решили для увеличения конверсии изопрена поддерживать постоянную концентрацию соляной кислоты в ходе опыта, равную первоначальной, подачей газообразного хлористого водорода. Однако при этом общее количество дихлорметилбутана увеличивается (рис. 3). Поэтому целесообразнее проводить реакцию без подачи газообразного хлористого водорода.

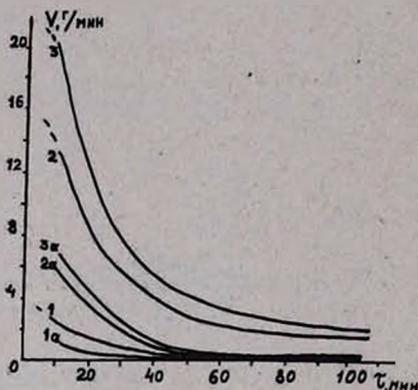


Рис. 2. Скорость изменения компонентов реакции гидрохлорирования при: а — 0°, б — 20° и соотношении реагентов 1:1. 1 — 1,3-дихлор-3-метилбутан; 2 — изопрен; 3 — гидрохлориды изопрена.

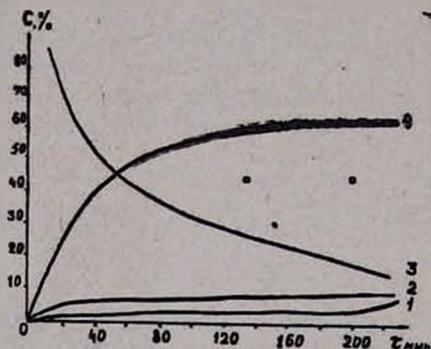


Рис. 3. Изменение концентраций компонентов гидрохлорирования при 18—28° и соотношении реагентов в начале реакции 1:1 (при постоянной концентрации соляной кислоты). 1 — 1,3-дихлор-3-метилбутан; 2 — 3-хлор-3-метилбутен-1; 3 — изопрен; 4 — 1-хлор-3-метилбутен-2.

Начальные скорости реакции гидрохлорирования изопрена при 0 и 20° отличаются почти в 2 раза. Концентрация гидрохлоридов изопрена при 0° достигает 50% только через 150 мин. При повышении температуры до 24° удается добиться такой же (50%) концентрации гидрохлоридов через 15 мин. (рис. 4), то есть в 10 раз быстрее.

Дальнейшее повышение температуры до 30° сильно увеличивает скорость гидрохлорирования гидрохлоридов изопрена. В этом случае за счет теплового эффекта реакции температура в реакционной зоне за первые 10 мин. повышается на 10°, и 50%-ное превращение изопрена достигается через 7,5 мин. За это время весовая концентрация 1,3-дихлор-3-метилбутана в органической части составляет 4,5%.

Таким образом, при обеспечении интенсивного перемешивания и эмульсионного состояния смеси лучший температурный интервал—

20—25°, время пребывания реакционной смеси в реакторе 40—50 мин. при соотношении изопрена и хлористого водорода 1:1 (рис. 4).

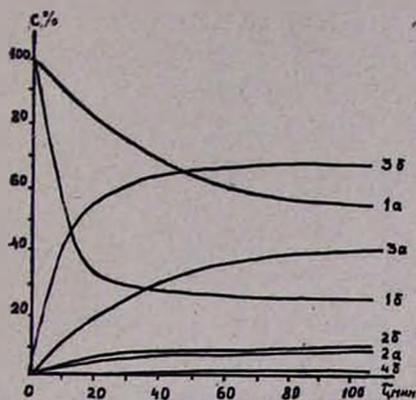


Рис. 4. Изменение концентраций компонентов реакции гидрохлорирования изопрена при: а—0°, б—24° и соотношении реагентов 1:1. 1—изопрен; 2—3-хлор-3-метилбутен-1; 3—1-хлор-3-метилбутен-2; 4—1,3-дихлор-3-метилбутан.

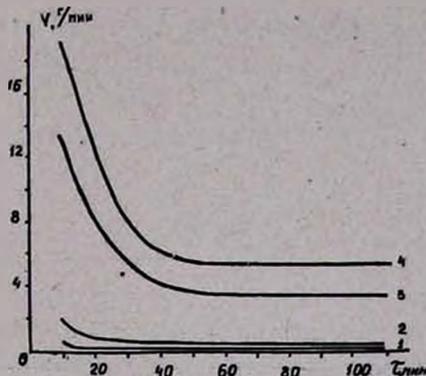


Рис. 5. Скорость изменения компонентов реакции гидрохлорирования при 20° и непрерывной подаче реагентов со скоростью 633 мл/час. 1—1,3-дихлор-3-метилбутан; 2—3-хлор-3-метилбутен-1; 3—изопрен; 4—1-хлор-3-метилбутен-2.

На основании полученных данных процесс гидрохлорирования изопрена осуществляли и непрерывным способом. Для этого, зная емкость реакционной части колбы, рассчитывали объемные скорости подачи исходных компонентов согласно найденному времени пребывания для периодических процессов. После подачи исходных компонентов через 50—60 мин. концентрация компонентов гидрохлорирования в отборе не меняется. Скорость образования гидрохлоридов при проведении реакции в литровой колбе составляет 5—6 г/мин (рис. 5), конверсия изопрена 50—55%. Скорость образования 1,3-дихлор-3-метилбутана 0,25 г/мин. Выход гидрохлоридов изопрена не ниже 92%.

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՌԵԱԿՏԻՎՆԵՐԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ ԵՎ ՕՊՏԻՄԱԼ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄ

1. ԻԶՈՊՐԵՆԻ ՀԻԿՐՈՔԼՈՐԻՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ ԵՎ 1-ՔԼՈՐ -3-ՄԵԹԻԼԽՈՒՏԵՆ-2-Ի ՍՏԱՑՄԱՆ ՕՊՏԻՄԱԼ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐԸ

Յ. Խ. ՍՆԳՐՅԱՆ, Ն. Հ. ՓԱՓԱԶՅԱՆ և Գ. Մ. ՄԿՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է իզոպրենի աղաթթվով հիդրոքլորելու ռեակցիան 0—30°-ում և ելանյութերի հարաբերության 0,5—2 փոփոխման պայմաններում:

Քանակական քրոմատոգրաֆիական եղանակով որոշված են նշված պայմաններում հիդրոքլորման բաղադրիչների փոփոխվելու արագությունները:

ընթացումը և անընթացաբար անհանգիստ կատարելու դեպքում 1-քլոր-3-մեթիլբուտեն-2-ի ստացման օպտիմալ պայմանները

KINETIC STUDIES AND DETERMINATION OF OPTIMAL CONDITIONS OF ORGANIC REACTIONS

I. KINETIC STUDIES OF ISOPRENE HYDROCHLORINATION TO DETERMINE OPTIMAL CONDITIONS FOR THE PRODUCTION OF 1-CHLOR-3-METHYLBUTENE-2

F. Kh. SNGRIAN, N. H. PAPA ZIAN and G. M. MKRIAN

The effect of the concentration of hydrochloric acid, temperature, and ratio of the reagents and other parameters on the rate of formation of isoprene for 1-chlor-3-methylbutene-2 production with maximal yields has been studied. Optimal conditions for this reaction have been determined by chromatographic analysis.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. I. Welch, L. Novak, I. Strlany, L. Blaha, Пат. СССР, 112, 243 (1964); [С. А., 62, 1965, 13049].
2. I. Kulesza, Z. Dogielska, J. Gora, Przemysl. Chem., 45, 3, 249 (1966) (Польша); [С. А., 65, 1965, 751].
3. S. A. Rhone-Poulens, Пат. ФРГ, 1.117.107 (1961); [С. А., 58, 1963, 2369].
4. A. Uhler, F. Vonasck, Пат. СССР, 124000 (1967); Р. Ж., 24, Н425П, 1969.
5. Փ. Խ. Տնգրյան, Материалы научно-техн. конф. ВНИИПолимер, Труды ин.-то «Наирит», вып. 3, Ереван, 1970.