

УДК 547.412.113 : 542.945.947

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ДИПОЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И  
КАТИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ  
НА ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ 3,4-ДИХЛОР-1-  
БУТЕНА В ХЛОРОПРЕН

А. Ц. МАЛХАСЯН, Л. А. ХАЧАТРЯН, С. М. МИРАКЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 5 XI 1980

На пилотной установке исследовано влияние каталитических добавок диполярных органических соединений и катионных поверхностно-активных веществ на дегидрохлорирование 3,4-дихлор-1-бутена с целью повышения конверсии исходного дихлорбутена и выхода целевого продукта— $\beta$ -хлоропрена, понижения выхода побочного продукта— $\alpha$ -хлоропрена, и количества органики в сточных водах. Установлено, что из использованных добавок наиболее эффективно применение катамина АБ; при этом наблюдается некоторое увеличение конверсии дихлорбутена и выхода  $\beta$ -хлоропрена (до 15 и 4%, соответственно). Кроме этого, в присутствии катамина АБ выход  $\alpha$ -хлоропрена уменьшается от 1,8 до 0,7%, а количество органики в стоках—от 1600 до 800 *ppm*.

Рис. 1, табл. 1, библиографические ссылки 9.

Дегидрохлорирование 3,4-дихлор-1-бутена (3,4-ДХБ) в хлоропрен является завершающей стадией производства хлоропрена из бутадиена. Реакцию осуществляют 20% водным раствором едкого натра, при этом образуется большое количество сточных вод с повышенным содержанием органики. Так, например, после отстаивания водного слоя количество органического углерода в стоках составляет 1300, а после выпарки—800 *ppm*. Очистка этих стоков является трудоемким и дорогостоящим процессом, поэтому снижение количества органики в стоках имеет важное практическое значение, т. к. может исключить стадию очистки стоков или облегчить работу цеха очистки. Кроме того, в производстве хлоропрена из бутадиена наряду с целевым продуктом— $\beta$ -хлоропреном (выход по израсходованному 3,4-ДХБ 94%), в процессе дегидрохлорирования образуется  $\alpha$ -хлоропрен с выходом 1,9%. Поскольку наличие небольших количеств  $\alpha$ -хлоропрена в  $\beta$ -хлоропрене ухудшает качество хлоропреновых каучуков и латексов, уменьшение количества  $\alpha$ -хлоропрена в целевом  $\beta$ -хлоропрене также имеет немаловажное значение.

Нетрудно заметить, что применение катализаторов, ускоряющих реакцию дегидрохлорирования, должно препятствовать протеканию побочных процессов. В литературе имеются данные по дегидрохлорирова-

нию 3,4-ДХБ в хлоропрен в присутствии ионообменных смол [1], катионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) [2—4], диполярных растворителей [5, 6], карбонатов щелочных металлов [7], смеси сульфата натрия и гидроокиси кальция [8] и др. Однако все эти работы проведены разными исследователями в различных экспериментальных условиях, что затрудняет сопоставительный анализ полученных результатов. Исходя из этого нами проведены исследования по дегидрохлорированию 3,4-ДХБ в присутствии каталитических количеств диполярных органических соединений и катионных ПАВ.

Данные, приведенные в таблице, показывают, что осуществление дегидрохлорирования в действующем производстве и на пилотной установке (без применения добавок) приводит к близким значениям конверсии 3,4-ДХБ, выходов  $\beta$ - и  $\alpha$ -хлоропренов, а количество органического углерода в стоках, полученное на пилотной установке, несколько отличается от существующих показателей производства хлоропрена из бутадиена.

Таблица

Влияние различных добавок на дегидрохлорирование 3,4-ДХБ

Добавка	Количество добавки, вес. % по 3,4-ДХБ	Конверсия 3,4-ДХБ, %	Выход $\beta$ -хлоропрена, % по израсходованному 3,4-ДХБ	Выход $\alpha$ -хлоропрена, % по израсходованному 3,4-ДХБ	Количество органического углерода в стоках, <i>ppm</i>
Без добавки*	—	84	94	1,9	1300
Без добавки	—	84	92	1,8	1600
ГМФТА	0,5	94	92	1,4	2300
	1,0	95	93	1,6	2600
	5,0	98	93	1,6	3400
ДМАА	1,0	90	93	1,6	2400
МП	1,0	84	92	1,5	2800
ДМСО	1,0	86	92	1,6	2500
ДМС	1,0	84	93	1,7	2700
БМД	1,0	87	92	1,4	2400
ЦМД	1,0	89	93	1,2	2600
Катамин АБ	0,04	86	92	1,6	1300
	0,1	96	95	0,9	800
	0,5	97	96	0,8	850
	5,0	99	96	0,7	1000
ХТЭБА	0,1	91	92	2,7	1600

\* Данные действующего технологического процесса.

Из таблицы также следует, что использование в качестве добавки гексаметилфосфортриамида (ГМФТА) в количестве 0,5—5,0 вес. % (по 3,4-ДХБ) приводит к заметному (до 14%) увеличению конверсии 3,4-ДХБ, при этом выходы  $\beta$ - и  $\alpha$ -хлоропренов изменяются незначительно,

а количество органического углерода в стоках возрастает до двух раз. В качестве диполярных добавок использованы также диметилацетамид (ДМАА), 1-метил-2-пирролидон (МП), диметилсульфоксид (ДМСО), диметилсульфон (ДМС), 2-бензил-3-метил-4,5-дигидротиофен-1,1-диоксид (БМД, [9]), 2-(2'-цианэтил)-3-метил-4,5-дигидротиофен-1,1-диоксид (ЦМД, [9]). Оказалось, что за исключением МП и ДМСО, использование диполярных добавок приводит к увеличению конверсии 3,4-ДХБ (хотя каталитическое влияние указанных добавок меньше, чем ГМФТА). Следует отметить, что в опытах с диполярными добавками наблюдается частичная (до 5%) полимеризация хлоропрена.

Нами установлено, что в процессе дегидрохлорирования 3,4-ДХБ более перспективным является использование добавок катионных ПАВ (табл.). Применение 0,04–5,0 вес. % (по 3,4-ДХБ) катамина АБ (хлористый диметилбензиламмоний, где алкильной группой является смесь предельных углеводородов  $C_{10}$ – $C_{18}$ ) приводит к увеличению конверсии 3,4-ДХБ на 15%, выхода  $\beta$ -хлоропрена—на 4%, уменьшает выход  $\alpha$ -хлоропрена в 2,6 раза и количество органики в стоках в 2 раза (приводятся лучшие результаты). При этом наиболее оптимальным можно считать применение 0,1 вес. % добавки катамина АБ. Отметим, что каталитическое влияние четвертичной аммониевой соли, не содержащей длинного алкильного радикала—хлористого триэтилбензиламмония (ХТЭБА), намного ниже, чем катамина АБ.

Таким образом, в результате настоящего исследования катамин АБ можно предложить в качестве эффективной добавки для внедрения в производство хлоропрена из бутадиена в стадии дегидрохлорирования 3,4-ДХБ.

### Экспериментальная часть

Для проведения дегидрохлорирования 3,4-ДХБ в условиях, близких к производству хлоропрена из бутадиена, была собрана пилотная установка (рис.). В колбу 1, снабженную мешалкой, термометром, тремя капельными воронками (для раствора едкого натра, 3,4-ДХБ и обратного дихлорбутена), двумя трубками (для барботажа острого пара и азота), помещали 0,2 мл 8% раствора стабилизатора ( $Na_2S$ ) и 0,5–5,0 вес. % (по 3,4-ДХБ) диполярной добавки (или 0,04–5,0 вес. % катионного ПАВ). Для поддержания температуры  $90^\circ$  в колбу подавали острый пар под давлением 2 атм и после достижения указанной температуры при перемешивании одновременно прикапывали 0,3 моля 3,4-ДХБ и 0,33 моля 20% водного раствора едкого натра 1,5 ч. Острый пар подавали в реакционную колбу в течение всего эксперимента с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси поддерживалась при  $90^\circ$ . Одновременно подавали слабый ток азота для облегчения отгонки образовавшегося хлоропрена. Реакционная смесь поступает в ректификационную колонну 2, где происходит частичная ректификация хлоропрена и 3,4-ДХБ. Обратный 3,4-ДХБ накапливается в кубе и возвращается в реак-

ционную колбу, а хлоропрен после ректификации поступает в конденсатор 3 и собирается в приемнике 4. Полученный хлоропрен переводили в делительную воронку, где отделяли от водного слоя, сушили над  $\text{CaCl}_2$ , взвешивали и подвергали газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с

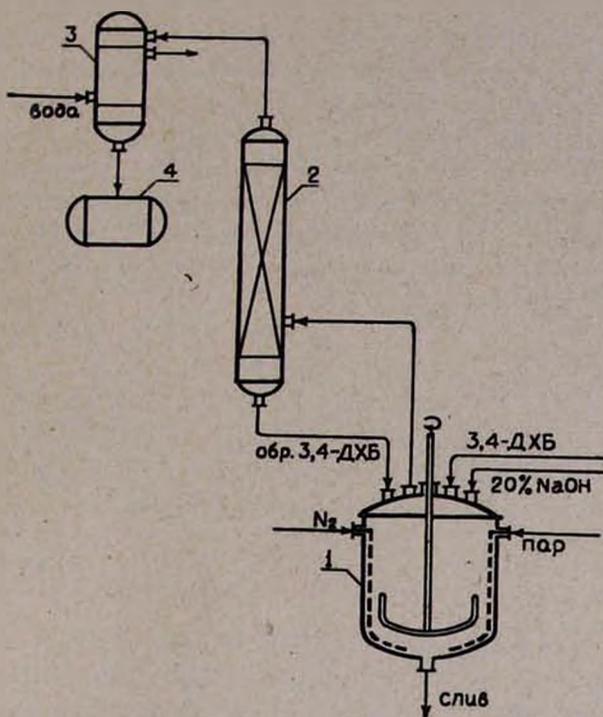


Рис. Пилотная установка дегидрохлорирования 3,4-ДХБ в хлоропрен: 1 — реакционная колба, 2 — ректификационная колонна, 3 — конденсатор, 4 — приемник.

целью определения конверсии 3,4-ДХБ и выходов  $\beta$ - и  $\alpha$ -хлоропренов (ГЖХ проводили на приборе ЛХМ-8МД с катарометром, неподвижная фаза—10% апизона I, на хромосорбе W, газ-носитель—гелий, скорость 60 мл/мин, размеры стальных колонок 2000×3 мм, температура 110°). Водный слой сливали, фильтрацией отделяли от катамина АБ и определяли в нем количество органического углерода на приборе, включающем в себя печь сжигания (температура 800°), заполненную окисью меди. Гидрогенизацию образующейся двуокиси углерода до метана осуществляли при 350° в реакторе, заполненном никелем. Количество метана определяли хроматографически на приборе «Цвет-102» с пламенно-ионизационным детектором.

ԴԻՊՈԼԱՐ ՍՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԵՎ ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՑԹԱՅԻՆ  
ԱԿՏԻՎ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՀԱՎԵԼՈՒՑԹՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ  
3,4-ԴԻՔԼՈՐ-1-ՐՈՒՏԵՆԻ ԴԵՀԻԿԼՈՐՈՐԱՑՄԱՆ ՎՐԱ

Ա. Ց. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ, Լ. Ա. ԽԱԶԱՏՐՅԱՆ, Ս. Մ. ՄԻՐԱՔՅԱՆ, Ե. Գ. Ք. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ելային դիքլորբուտենի կոնվերսիան և նպատակային արգասիքի՝  $\beta$ -քլորոպրենի ելքը մեծացնելու, ինչպես նաև կողմնակի արգասիքի՝  $\alpha$ -քլորոպրենի ելքը և հոսքաջրերում օրգանական նյութերի քանակը նվազեցնելու նպատակով փորձնական սարքավորման վրա ուսումնասիրվել է դիպոլյար օրգանական միացությունների և մակերևութային ակտիվ նյութերի կատալիտիկ հավելույթների ազդեցությունը 3,4-դիքլոր-1-բուտենի դեհիդրոքլորացման վրա: Բացահայտվել է, որ օգտագործման հավելույթներից նպատակահարմար է կատամին ԱՐ-ի կիրառումը, որի դեպքում՝ ստացվում են լավագույն արդյունքները:

THE EFFECT OF ADDITIONS IN CATALYTIC AMOUNTS OF  
DIPOLAR ORGANIC COMPOUNDS AND SURFACE ACTIVE  
SUBSTANCES UPON THE DEHYDROCHLORINATION OF  
3,4-DICHLORO-1-BUTENE

A. TS. MALKHASSIAN, L. A. KHACHATRIAN, S. M. MIRAKIAN  
and G. T. MARTIROSSIAN

The effect of additions in catalytic amounts of dipolar organic compounds and cationic surface active agents upon the dehydrochlorination of 3,4-dichloro-1-butene has been studied at a pilot plant in order to increase the conversion of the initial dichlorobutene and the yield of  $\beta$ -chloroprene and to decrease the yield of  $\alpha$ -chloroprene by-product and the amount of organics in waste waters. The most effective additive has been found to be catamine AB, in which case an increase in dichlorobutene conversion and  $\beta$ -chloroprene yield (up to 15% and 4% respectively) and a decrease in the yield of  $\alpha$ -chloroprene from 1,8% to 0,7% and of organic contents in wastes from 1600 ppm to 800 ppm was achieved.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Япон. пат. 19812 (1967); [С. А., 68, 114038с (1968)].
2. Пат. США 3981937 (1970); РЖХ, 13Н19П (1977).
3. Пат. Франции 1525661 (1968); [С. А., 71, 80648W (1969)].
4. Пат. США 3876716 (1973); РЖХ, 7Н12П (1976).
5. Япон. пат. 2007452 (1970); [С. А. 73, 88857а (1970)].
6. Япон. пат. 7040282 (1967); [С. А., 74, 127155п (1971)].
7. Япон. пат. 6610 (1967); РЖ Х,20Н40П (1971).
8. Япон. пат. 52—33087 (1974); РЖХ, 8Н27П (1977).
9. Э. М. Асагрян, А. Ц. Малхасян, Р. Т. Григорян, А. П. Енгоян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 32, 44 (1979).