

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.313.2 : 549.67 : 542.937

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ
3,4-ДИХЛОР-1-БУТЕНА

Г. А. ЧУХАДЖЯН, К. А. КУРГИНЯН, В. П. КУКОЛЕВ,
З. К. ЭВОЯН и Л. Н. МЕЛКОНЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 6 VIII 1981

В ранее опубликованных работах сообщалось об использовании цеолитов как катализаторов дегидрохлорирования различных галоидсодержащих органических соединений [1], в том числе для дегидрохлорирования 3,4- и 1,4-дихлорбутенов в хлоропрен [2].

С целью поиска новых активных каталитических систем нами исследована возможность парофазного каталитического дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 с использованием для этой цели солей различных металлов, нанесенных на активные носители.

В ходе выполнения поставленной задачи была изучена каталитическая активность солей Li, K, Ca, Ba и др., нанесенных на различные поверхности.

В табл. 1 приведены результаты дегидрохлорирования 3,4-дихлор-1-бутена на каталитической системе, полученной нанесением KF на различные поверхности. Как видно из таблицы, каталитическая активность KF в реакции дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 в значительной мере зависит от природы активной поверхности. Из всех использованных катализаторов наиболее активной оказалась система KF/ТЗКА. В этом случае отщепление хлористого водорода приводит к селективному образованию 2-хлор-1,3-бутадиена (β -хлоропрен). Весьма существенно, что эффективность работы катализатора не падает в течение долгого времени (10 дней).

Температура реакции также оказывает заметное влияние не только на скорость отщепления HCl, но и на селективность процесса. Так, например, в случае KF/ТЗКА повышение температуры приводит к заметному увеличению выхода хлоропрена, при этом селективность процесса остается неизменной. При использовании же каталитической системы KF/пемза конверсия 3,4-ДХБ-1 и избирательность процесса в значительной степени зависят от температуры. Так, при 160° основным продуктом является 2-хлор-1,3-бутадиен, при 200° наряду с последним образуется незначительное количество 1-хлор-2,3-бутадиена, а при 240° процесс полностью теряет свою избирательность (40% 1-хлор-1,3-бутадиена, 15% 1-хлор-2,3-бутадиена, 15% бутадиена).

Также исследована каталитическая активность различных солей в реакции дегидрохлорирования 3,4-дихлор-1-бутена. Результаты приведены в табл. 2. В отличие от каталитической системы KF/ТЗКА, при-

водящей к образованию β -хлоропрена, при отщеплении HCl от 3,4-ДХБ-1 каталитические системы, перечисленные в табл. 2, в аналогичных условиях приводят к образованию смеси α -хлоропрена и бутадиена.

Таблица 1

Влияние природы носителя на каталитическую активность в реакции дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1

Катализатор	Температура реакции, °С	Выход β -ХП, %	Побочные продукты
КЕ/ТЗКА*	135	60	3% α -ХП
	180	70	1% α -ХП
	250	85	следы α -ХП
КФ/пемза	160	35	α -ХП нет
	200	40	следы α -ХП
	240	40	15% α -ХП, 15% бутадиена
КФ/хроматон Н	105	40	5% α -ХП
	180	30	5% α -ХП
	280	40	25% α -ХП, 10% бутадиена
КФ/силикагель КСК	100	40	1% α -ХП
	240	60	1% α -ХП
	250	70	20% α -ХП
КФ/активирован. уголь	130	нет	следы α -ХП
	300	нет	следы α -ХП
КФ/цеолит	100	40	3% α -ХП
	190	50	20% α -ХП
	250	65	20% α -ХП
КФ/ Al_2O_3	140	2	
	170	50	
	260	2	60% α -ХП, 20% бутадиена
КФ/силикагель КСС № 4	100	5	20 α -ХП
	160	30	20 α -ХП
	290	40	20 α -ХП
КФ/40% ТЗКА	100	70	3% α -ХП
	180	85	5% α -ХП
	260	50	20% α -ХП, 10% бутадиена
КФ/пемза, активир. при 300°	100	30	
	200	60	следы α -ХП
	290	60	2% α -ХП
КФ/диатомит	110	40	
	190	80	2% α -ХП
	280	70	8% α -ХП, 10% бутадиена

* Продолжительность работы катализатора 10 дней.

Некоторые каталитические системы, перечисленные в табл. 2, в сравнительно мягких условиях оказались активными для более глубокого отщепления HCl от 3,4-ДХБ-1. Так, использование системы LiF/ТЗКА уже при 135° приводит к образованию бутадиена с 10% выходом. При более высоких температурах (180°) выход бутадиена достигает 40%.

Дегидрохлорирование 3,4-ДХБ-1 в присутствии различных солей

Катализатор	Температура реакции, °С	Выход β-ХП, %	Другие продукты
CuCl ₂ /Al ₂ O ₃	160	нет	следы бутадиена
	250	нет	следы бутадиена
BaCl ₂ /ТЗКА	120	10	5% α-ХП
	135	10	10% α-ХП
LiCl/пемза	250	10	10% α-ХП
	350	30	20% α-ХП
LiCl/ТЗКА	135	нет	40% α-ХП, 10% бутадиена
	160	нет	20% α-ХП, 20% бутадиена
	180	нет	40% бутадиена
KSC/пемза	160	нет	следы α-ХП
	250	нет	15% α-ХП, 15% бутадиена
	300	нет	20% α-ХП, 3% бутадиена
AgCl/ТЗКА	170	нет	20% α-ХП, 25% бутадиена
	250	нет	45% бутадиена
CaF ₂ /пемза	130	нет	10% α-ХП
	190	нет	35% α-ХП, 5% бутадиена
	250	нет	55% α-ХП, 20% бутадиена
AlF ₃ /пемза	160	нет	20% α-ХП, 5% бутадиена
	200	нет	45% α-ХП, 40% бутадиена
	320	нет	35% α-ХП, 50% бутадиена
BaF ₂	160	нет	50% α-ХП
	200	нет	70% α-ХП
	250	нет	85% α-ХП, следы бутадиена
Пемза	200	нет	следы α-ХП
	250	нет	1% α-ХП, следы бутадиена

Экспериментальная часть

Для получения нанесенных катализаторов с 20% содержанием соли на носителе исходные соли растворяют в минимальном количестве воды (которое может впитать носитель): а) для приготовления системы LiCl/ТЗКА 3,8 г LiCl (безводного) растворяют в 20 мл воды, пропитывают 15 г ТЗКА, затем сушат в вакууме при 100°; б) для приготовления системы CaCl₂/пемза 4 г CaCl₂ растворяют в 35 мл воды, пропитывают полученным раствором 16 г пемзы, затем сушат в вакууме при 100°.

Дегидрохлорирование проводят следующим образом: в стеклянную трубку длиной 20 см и диаметром 8 мм помещают нанесенные катализаторы и активируют при 300—400° 4 ч. После активации соответствующий дихлорид в количестве 5 г в течение 2 ч при 80° барботируют азотом со скоростью 3 л/ч. Пары дихлорида вместе с азотом проходят через реактор. На выходе продукты реакции конденсируют в ловушке при —70°. Анализ продуктов проводят методом ГЖХ с использованием детектора по теплопроводности на колонке 2 м×3 мм, содержащей 10% трикрезилфосфата на хромосорбе Р. Температура колонки

