

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.313.2 : 549.67 : 542.937

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ  
ДИХЛОРБУТЕНОВ НА ЦЕОЛИТАХ

Г. А. ЧУХАДЖЯН, В. П. КУКОЛЕВ, Н. А. БАЛЮШИНА  
и В. А. МАТОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 4 III 1981

Показано, что цеолиты являются активными и селективными катализаторами дегидрохлорирования 3,4-дихлорбутена-1 и 1,3-дихлорбутена-2.

Табл. 4, библиограф. ссылок 5.

Каталитическое дегидрохлорирование дихлорбутенов  
на цеолитах

Получение хлоропрена из ацетиленов, освоенное промышленностью еще в 30—40 г.г. в СССР и США, несмотря на видимую простоту, имеет ряд существенных недостатков [1]. Начиная с 1960 г. начались интенсивные патентные сообщения о поисках путей синтеза хлоропрена из другого сырья.

В настоящее время промышленностью уже освоен новый трехстадийный процесс получения хлоропрена из бутадиена, в котором основная стадия получения хлоропрена—дегидрохлорирование 3,4-дихлор-1-бутена—осуществляется водной щелочью.

Предпринимаются попытки перевести щелочной способ дегидрохлорирования на каталитический. При этом исключается расход щелочи, создается возможность использования газообразного HCl и т. д.

В [2—4] различными авторами исследовалось каталитическое дегидрохлорирование 3,4-дихлор-1-бутена над разными активными поверхностями при 250—350°. Во всех случаях процесс идет с заметным образованием побочных продуктов и смол. В недавно опубликованной работе [5] сообщалось об использовании цеолитов для каталитического отщепления HCl от хлоралканов с образованием бутенов с высокими выходами и с высокой избирательностью процесса. Эти данные позволили надеяться, что цеолиты окажутся активными катализаторами и для отщепления HCl от дихлорбутенов, и мы исследовали эту реакцию на примере 1,3-дихлор-2-бутена и 3,4-дихлор-1-бутена. Были использованы цеолиты марок 3A (Linde) и 13X, а также полученные замещением Na на катионы Zn, Cd, Co, Ni. В табл. 1 приведены результаты по каталитическому дегидрохлорированию 1,3-дихлор-2-бутена на различных цеолитах.

Из таблицы видно, что в ряде случаев цеолиты оказались весьма эффективными катализаторами дегидрохлорирования 1,3-дихлор-2-бутена (90% хлоропрена в случае цеолита 3A).

Было исследовано влияние температуры на селективность и выход конечного продукта. Из табл. 2 видно, что повышение температуры реакции приводит к существенному увеличению выхода хлоропрена, в то время как избирательность процесса не изменяется даже при высоких температурах. Это позволяет предположить, что реакции отщепления HCl от 1,3-дихлор-2-бутена протекают на каталитически активных центрах и не является результатом термического отщепления.

Таблица 1

Дегидрохлорирование 1,3-дихлор-2-бутена на цеолитах, при температуре реакции 280—300°

Катализатор	Выход хлоропрена, %
3A	90
ZnA	30
13X	50
CaX	10—20
CoX	18
NiX	30

Таблица 2

Влияние температуры на каталитическое дегидрохлорирование 1,3-дихлор-2-бутена

Цеолиты	Температура реакции, °C	Выход хлоропрена, %
3A	180—200	9
	220—240	21
	280—300	91—95
CoX	180—200	9
	220—240	10
	280—300	18

На примере наиболее активного катализатора (3A Linde) исследовано изменение его активности во времени. Установлено, что через 3—4 ч после начала реакции выход хлоропрена постепенно падает и достигает к концу 8-го часа реакции 10%.

Потеря каталитической активности, по всей вероятности, связана с коксообразованием и частичным осмолением, происходящими на поверхности цеолитов и приводящими постепенно к дезактивации каталитических центров. Мы исследовали возможность регенерации дезактивированных катализаторов. С этой целью полностью дезактивированный

Таблица 3

Дегидрохлорирование 3,4-дихлор-1-бутена на цеолитах при температуре реакции 280—300°

Цеолиты	Выход $\alpha$ -хлоропрена, %
3A	55
13X	12
CoX	8
NiX	15
ZnA	20

цеолит 3A нагревали в трубке при 600°, пропуская через систему слабый ток воздуха или кислорода. Через 3 ч каталитическая активность цеолита практически восстанавливалась.

Нами проверена также возможность каталитического дегидрохлорирования 3,4-дихлор-1-бутена на вышеуказанных цеолитах (табл. 3).

И в этом случае используемые цеолиты проявляют заметную каталитическую активность и высокую селективность. Отщепление HCl от

вышеуказанного дихлорида приводит к образованию лишь  $\alpha$ -хлоропрена. Замена Na на другие катионы не изменяет избирательности процесса, но заметно сказывается на выходе конечного продукта. Повышение температуры также приводит к увеличению выхода  $\alpha$ -хлоропрена, не затрагивая селективности процесса.

## Экспериментальная часть

*Приготовление катализатора.* В качестве катализаторов использовали цеолиты марки 3А (Linde) и отечественный цеолит 13Х. Катионный обмен проводили с помощью 10% растворов соответствующих солей. Степень обмена, температура и рН, при которых осуществлен обмен на другие катионы, приведены в табл. 4.

Таблица 4

Характеристика катализаторов и условия их приготовления

Цеолит	Степень обмена, %	Соль	Условия обмена		
			рН	Т, °С	время, ч
CaX	65—66	CaCl <sub>2</sub>	5,2	90	7
CoX	74	CoCl <sub>2</sub>	5,0	95	7
NiX	48—50	NiSO <sub>4</sub>	5,0	60	7
ZnA	81—82	ZnSO <sub>4</sub>	5,0	95	9

*Методика каталитического дегидрохлорирования.* В стеклянную трубку длиной 20 см и диаметром 8 мм помещали цеолиты фракции 0,8—1 мм и активировали при 300° в течение 6 ч в вакууме. После активации катализатора соответствующий дихлорид в количестве 5 г в течение 2 ч при 80° барботировали азотом со скоростью 3 л/ч. Продукты реакции конденсировали в ловушке при —70°. Анализ продуктов проводили методом газо-жидкостной хроматографии с использованием детектора по теплопроводности на колонке 2 м×3 мм, содержащей 10% трикрезилфосфата на хромосорбе Р. Температура колонки 60°, скорость газа-носителя (гелия) 25 мл/мин. В качестве внутреннего стандарта использовали Н-гептан.

### ԴԻԺԼՈՐՔԼՈՐԻՆՆԵՐԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ԴԵԶԻԴՐՈՔԼՈՐԱՑՈՒՄԸ ՑԻՈԼԻՏՆԵՐԻ ՎՐԱ

Գ. Ա. ՉՈՒԽԱԶՅԱՆ, Վ. Պ. ԿՈՒԿՈԼԵՎ, Ն. Ա. ԲԱԼՅՈՒՇԻՆԱ և Վ. Ա. ՄԱԹՈՍՅԱՆ

*Ուսումնասիրված է դիքլորբուտենների կատալիտիկ դեհիդրոքլորացումը տարբեր ցեոլիտների վրա: Ցույց է տրված, որ ցեոլիտները հանդիսանում են 3,4-դիքլորբուտեն-1 և 2,3-դիքլորբուտեն-2 դեհիդրոքլորացման ակտիվ և սե-լեկտիվ կատալիզատորներ:*

### CATALYTIC DEHYDROCHLORINATION OF DICHLORBUTENES ON REOLITES

G. A. CHUKHAJIAN, V. P. KUKOLEV, N. A. BALYUSHINA  
and V. A. MATOSSIAN

The catalytic dehydrogenation of dichlorobutenes has been investigated reolites. The latter have been shown to exhibit active and selective catalytic properties in the dehydrochlorination of 3,4-dichlorobuten-1 and 2,3-dichlorobuten-2.

1. Kunstaff. Rundschau, 12, 9 (1965).
2. В. П. Куколев, К. А. Кургиян, Дж. А. Маркарян, Р. А. Меликян, Г. А. Чухаджян, Э. К. Эвоян, Сб. рефератов по НИР и ОКР, № 16, 1976, Химия и химическая промышленность.
3. Пат. США, 2391827 от 25.12.45.
4. Н. Tomlnaga, Kagyo Kagaku Zasshi, 74 (2), 199 (1971).
5. W. Klading, H. Noller, J. Catal., 29, 385 (1973).

Армянский химический журнал, т. 35, № 5, стр. 310— (1982 г.).

УДК 542.921+547.33.34+457.435

## ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

### CLV. ПЕРЕГРУППИРОВКА СТИВЕНСА С УЧАСТИЕМ $\alpha$ -МЕТИЛАЦЕТОНИЛЬНОЙ ГРУППЫ

С. Т. КОЧАРЯН, В. С. ВОСКАНЯН, В. В. ГРИГОРЯН и А. Т. БАБЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 II 1981

Аммониевые соли, содержащие наряду с  $\alpha$ -метилацетонильной группой аллильного типа (I—V), под действием порошка едкого кали в эфире подвергаются 3,2-перегруппировке Стивенса с образованием непредельных  $\alpha$ -дивалкиламинокетонов с разветвленной структурой (Ia—Va).

Показано, что соль с бензильной группой (VI) в аналогичных условиях подвергается исключительно перегруппировке Стивенса, а соль с фурфурильной группой (VII)—в основном перегруппировке Соммеле. Установлено, что IVa и Va при нагревании (170—180°) в течение 15 мин подвергаются термической изомеризации с образованием продуктов 1,2-перегруппировки Стивенса (IVб, Vб).

Табл. 1, библи. ссылок 5.

В продолжение исследований стивенсовской перегруппировки аммониевых солей, содержащих в качестве принимающей замещенную карб-алкоксиметильную или ацетонильную группу [1, 2], изучена перегруппировка солей I—VII с  $\alpha$ -метилацетонильной группой под действием эфирной суспензии порошка едкого кали (табл.).

Взаимодействие солей I—V с едким кали может привести к продуктам 1,2- и 3,2-перегруппировок Стивенса и  $\beta$ -отщепления.

