

1. Р. М. Акопян, И. М. Оганян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 28, 263 (1975).
2. Р. М. Акопян, З. Э. Бяджян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 28, 522 (1975).
3. Р. М. Акопян, Н. М. Бейлерян, А. М. Кайфаджян, Арм. хим. ж., 36, 139 (1983).
4. Р. М. Акопян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 32, 340 (1979).
5. T. Matsumoto, M. Okubo, S. Onoe, Kobunshi Ronbunshu, 32, 162 (1975).
6. I. P. Riggs, F. Rodriguez, J. Poly. Sci., A-1, 5, 3652 (1967).
7. В. Ф. Гролов, Канд. дисс., М., 1969.

Армянский химический журнал, т. 37, № 11, стр. 679—683 (1984 г.)

УДК 542.974.03 : 547.315.2.24

ГАЗОФАЗНОЕ АДИАБАТИЧЕСКОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ БУТАДИЕНА

А. М. АМБАРЦУМЯН, С. К. АКОПЯН, С. М. МИРАКЯН и
Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 9 IX 1983

Изучено газофазное хлорирование бутадиена в адиабатическом реакторе в лабораторных условиях. Исследовано влияние линейной скорости газов в средней зоне реактора, мольного соотношения бутадиена и хлора, температуры бутадиена и температуры в средней зоне реактора на выходы изомерных дихлорбутенов и побочных продуктов. Установлено, что наибольший выход изомерных дихлорбутенов ($96 \div 96,8$ мол. %) наблюдается при мольном соотношении бутадиен: хлор $4,8 : 1$, температуре подаваемого бутадиена $125 \div 135^\circ$ и температуре в средней зоне реактора $190 \div 210^\circ$. При этом выход побочных продуктов минимален ($4 \div 3,2$ мол. %). Варьирование линейной скорости газового потока в реакторе не оказывает существенного влияния на выход продуктов, т. к. реакция протекает в кинетической области.

Рис. 3, табл. 2, библиографические ссылки 6.

Газофазное хлорирование бутадиена лежит в основе промышленного синтеза хлоропрена, бутендиолов, бутандиолов, тетрагидрофурана, гексаметилендиамина, адипиновой кислоты и т. д.

Основными целевыми продуктами газофазного хлорирования бутадиена являются 3,4-дихлор-1-бутен (I) и 1,4-дихлор-2-бутен (II) в виде *цис*- и *транс*-изомеров (*цис*-II и *транс*-II). Наряду с целевыми продуктами в результате побочных реакций образуются монохлорбутен (МХБ), хлористый водород (HCl) и продукты более глубокого хлорирования, которые объединены в одну группу под названием «высококипящие» (ВК). Последние, с одной стороны, осложняют технологическое оформление процесса, с другой — ухудшают технико-экономические показатели производства.

Цель настоящей работы — изучение влияния технологических параметров на выход целевых продуктов.

Опыты по газофазному хлорированию бутадиена проводились на лабораторной непрерывной установке в адиабатическом полом реакторе из нержавеющей стали (рис. 1), состоящем из смесителя (а), зоны смешения (б) и зоны завершения реакции (в).

На основании данных [1—4] исследование газофазного хлорирования бутадиена было построено на реализации полного факторного эксперимента по четырем основным переменным, влияющим на количественный выход изомерных дихлорбутенов: мольного соотношения бутадиена и хлора, температуры подаваемого бутадиена, линейной скорости газового потока и температуры в средней зоне реактора.

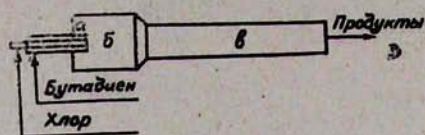


Рис. 1. Реактор хлорирования бутадиена.

Анализ результатов по исследованию влияния мольного соотношения бутадиена и хлора показал что при увеличении его от 4 до 4,8

наблюдаются существенное повышение суммарного выхода изомерных дихлорбутенов с 93 до 96,5 мол.%, увеличение соотношения *цис*- и *транс*-изомеров-II от 0,36 до 0,38 и заметное понижение суммарного выхода побочных продуктов от 7 до 3,5 мол.% (рис. 2).

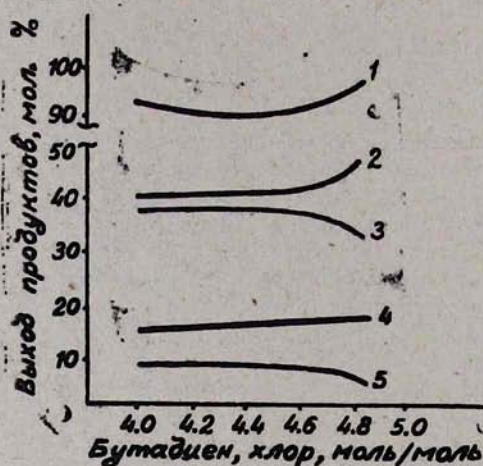


Рис. 2. Влияние мольного соотношения бутадиена:хлор на выход продуктов; температура 150÷270°C; 1 — смесь изомеров I и II; 2 — *транс*-II; 3 — I; 4 — *цис*-II; 5 — побочные продукты.

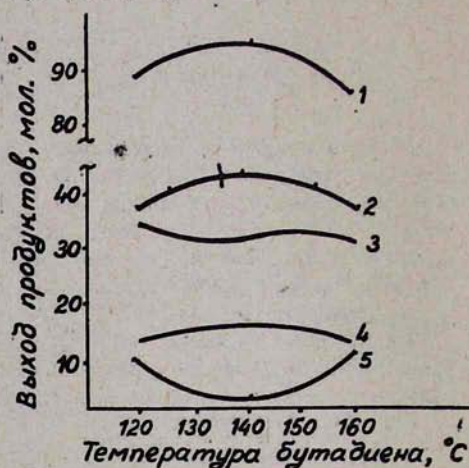


Рис. 3. Влияние температуры бутадиена на выход продуктов; мольное соотношение бутадиена:хлор 4,8:1; температура в реакторе 130°C; 1 — смесь изомеров I и II; 2 — *транс*-II; 3 — I; 4 — *цис*-II; 5 — побочные продукты.

Известно, что большое влияние на реакцию хлорирования бутадиена в газовой фазе оказывает величина поверхности реактора [5]. В [4] указано, что с увеличением отношения поверхности реактора S к его объему V выход изомерных дихлорбутенов падает, несмотря на увеличение средней линейной скорости газов в реакторе. Для определения влияния средней линейной скорости газового потока на выходы I и II при постоянном S/V были проведены исследования, результаты которых сведены в табл. 1. Данные показывают, что возрастание средней линейной скорости газового потока в реакторе в указанных пределах не оказывает существенного влияния на степень превращения ис-

ходных компонентов, т. е. процессы внешнего переноса не лимитируют скорость реакции, и она происходит в кинетической области.

Таблица 1

Влияние средней линейной скорости
на выход продуктов.

Мольное соотношение бутadiен : хлор 4,8 : 1,
конверсия хлора 100%, температура в реакторе
150÷275°, S/V—для зоны (б) 0,4, для зоны (в) 0,8

Линейная скорость газов в реакторе, м/с	Суммарный выход дихлор- бутенов, мол. %	Суммарный выход побоч- ных продуктов, мол. %
0,058	96,2	3,8
0,071	95,8	4,2
0,079	96,6	3,4

Наблюдаемое же некоторое изменение концентраций целевых и побочных продуктов объясняется разным временем пребывания газов в зоне реакции. В табл. 2 приведены значения выходов целевых продуктов по хлору в зависимости от условного времени пребывания газов в реакторе.

Таблица 2

Влияние времени пребывания реакционной смеси в реакторе
на выход целевых продуктов по хлору.

Бутadiен : хлор 4,8 : 1; конверсия хлора 100%,
S/V=0,8, температура бутadiена 140°

Время пре- бывания, с	Начальная концентрация хлора, г·моль/л	Концентрация дихлорбутенов, г·моль/л	Выход целе- вых продук- тов по хлору, %
17,7	0,0047	0,00461	98,08
18,1	0,0048	0,0045	97,08
18,5	0,0048	0,00448	96,42
21,7	0,0047	0,00428	91,07

Анализ состава изомерных дихлорбутенов показал, что существенное влияние оказывает и температура поступающего бутadiена. Повышение температуры бутadiена от 120 до 150° способствует увеличению суммарного выхода I и II от 89 до 94,5 мол.% с максимумом при 140° в 95,5 мол.%, повышению соотношения *транс*- и *цис*-изомеров II от 2,846 до 87 и соответственно понижению суммарного выхода побочных продуктов от 11 до 4,5 мол. %. Дальнейшее повышение температуры бутadiена оказывает отрицательное воздействие: при 160° наблюдается резкое уменьшение выхода I и II до 87,5 мол.% и увеличение выхода побочных продуктов до 12,5 мол.% (рис. 3). Аналогичное влияние на выход продуктов реакции хлорирования оказывает и температура в средней зоне реактора (табл. 3).

Из табл. 3 видно, что повышение температуры в средней зоне реактора (в) (рис. 1) на 20° при температуре бутадиена 130° ускоряет реакцию глубокого хлорирования и, следовательно, понижает суммарный выход I и II ($\approx$ на 1 мол. %), а при температуре бутадиена 150° имеет место более ощутимое понижение выхода I и II ($\approx$ на 2 мол. %) и интенсивное образование побочных продуктов.

Таблица 3

Влияние температуры на выход продуктов реакции,
мольное соотношение бутадиев: хлор 4,8:1

Температура поступающего бутадиена, °С	Температура в средней зоне реактора, °С	Суммарный выход	
		I и II, мол. %	побочных веществ, мол. %
130	200	96,86	3,14
	220	95,97	4,03
150	250	96,23	3,77
	255	95,66	4,34
	270	94,35	5,65

Экспериментальная часть

Предварительно осушенные хлор (конц. серной кислотой) и бутадиев (цеолитом 4А) через соответствующие ротаметры и подогреватели (змеевик и глицериновая баня) подавались по смесителю (а) типа форсунки (рис. 1) в зону смешения (б) и зону завершения реакции (в). Продукты реакции поступали в систему последовательных холодильников, охлаждаемых соответственно водой и смесью ацетон-сухой лед. Несконденсировавшиеся газы, состоящие из бутадиев и некоторого количества хлористого водорода, через гидрозатвор (5% NaOH) выбрасывались в атмосферу.

Полученный конденсат анализировали на содержание изомерных дихлорбутенов и побочных продуктов методом ГЖХ на приборе «Цвет-100» с детектором по теплопроводности. Длина колонки 3 м, диаметр 3 мм, скорость газов 60 мл/мин. Насадка: 25% НПС на целите 545. Газ-носитель—гелий с программированием температуры термостата от 60 до 180°.

Проверка воспроизводимости экспериментальных данных проводилась по критерию Кохрена [6]. С этой целью были реализованы повторные (параллельные) опыты с измерением вектора выходных параметров в различных точках области экспериментирования. Расчеты показали, что для 95% доверительной вероятности, при соответствующем количестве оценок дисперсий и числе степеней свободы, измерения на лабораторной установке можно считать воспроизводимыми, а оценки дисперсий—однородными.

Ա. Մ. ՀԱՄԲԱՐՁՈՒՄՅԱՆ, Ս. Կ. ՀԱԿՈԲՅԱՆ, Ս. Մ. ՄԻՐԱԿՅԱՆ և Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Լաբորատոր պայմաններում ադիաբատական պայմաններում ռեակտորում ուսումնասիրված է բուտադիենի քլորացումը գազային ֆազում:

Ցույց է տրված, որ իզոմեր դիքլորբուտենների առավելագույն ելքը ($96 \div 96,8\%$ մոլ.) ստացվում է, երբ բուտադիենի քլոր հարաբերությունը կազմում է $4,8:1$, տրվող բուտադիենի ջերմաստիճանը՝ $125-135^\circ$, ռեակտորի միջին մասի ջերմաստիճանը՝ $190-210^\circ$. Գազային հոսանքի գծային արագության փոփոխությունն էական ազդեցություն չի գործում դիքլորբուտենների ելքի վրա, քանի որ ռեակցիան ընթանում է կինետիկական մարզում:

GAS-PHASE ADIABATIC CHLORINATION OF BUTADIENE

A. M. AMBARTSUMIAN, S. K. AKOPIAN, S. M. MIRAKIAN
and G. T. MARTIROSIAN

The gas-phase chlorination of butadiene in an adiabatic reactor has been studied in laboratory conditions.

It has been shown that the highest yield of the isomeric dichlorobutenes ($96-96.8$ mol. %) has been obtained at a butadiene: chlorine molar ratio of $4.8:1$, temperature of supplied butadiene in the range of $125-135^\circ\text{C}$ and temperature in the middle zone of the reactor from 190 to 210°C . The variation in the linear rate of the gas flow exerts no appreciable effect upon the yields of dichlorobutenes as the reaction proceeds in the kinetic region.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. P. Argabright, (To Monsanto Chemical), U. S. Patent 3,050,568 (Aug. 21. 1962).
2. F. J. Bellringer Leatherhead, H. P. Grocker, Lower Klogucod (To Dictillers Company Limited), U. S. Patent 2,928,884 (March 6. 1957).
3. Kenneth C. Eberly, Akron and Robert J. Reid (To Firestone Fire Rubber Company), U. S. Patent 2,581,929 (December 6. 1948).
4. Т. Ф. Овчинникова, Н. А. Симанов, С. И. Крюков, М. И. Фарберов, Нефтехим., 17, 607 (1977).
5. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, Изд. «Высшая школа», М., 1969, стр. 432.
6. Л. П. Рузинов, Статистические методы оптимизации химических процессов, Изд. «Химия», М., 1972, стр. 200.