

ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ОТХОДАХ ПРОИЗВОДСТВА ХЛОРОПРЕНА ИЗ БУТАДИЕНА В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

Э. М. АСАТРИАН, Г. С. ГРИГОРЯН, А. Ц. МАЛХАСЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 4 II 1983

Исследовано дегидрохлорирование хлорорганических соединений в отходах производства хлоропрена из бутадиена в водных растворах гидроокиси натрия в присутствии катализаторов межфазного переноса. Найдены оптимальные условия реакции. Табл. 4, библиограф. ссылок 9.

В продолжение работ в области дегидрохлорирования хлорорганических соединений водной щелочью в условиях межфазного катализа [1—3] изучено дегидрохлорирование хлорорганических соединений в отходах производства хлоропрена из бутадиена [4]. Реальный состав отходов в вес. % по стадиям производства следующий:

„а“ — отходы стадии хлорирования бутадиена	
3,4-дихлор-1-бутен (3,4-ДХБ-1)	12,9
1,4-дихлор-2-бутен (1,4-ДХБ-2)	73,6
мезо- и <i>d,l</i> -тетрахлорбутаны	2,3
высококипящие соединения неустанов-	
ленного состава	2,2
полимерные вещества	8,0
„б“ — отходы стадии изомеризации 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1;	
β -хлоропрен	2,6
α -хлоропрен	46,0
3,4-ДХБ-1	25,0
моноклорбутены и дихлорбутаны	20,4
полимерные вещества	6,0
„в“ — отходы стадии дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1	
β -хлоропрен	11,9
α -хлоропрен	6,1
высококипящие соединения неустанов-	
ленного состава	65,5
полимерные вещества	16,5

В настоящее время указанные отходы подвергаются высокотемпературному способу обезвреживания на установке, эксплуатация которой представляет большие затруднения. Поэтому изыскание путей утилизации указанных отходов с целью извлечения ценных мономеров для получения различных высокомолекулярных соединений, используемых в производстве лакокрасочных материалов, является актуальной зада-

чей. Исходя из этого исследовано дегидрохлорирование отходов «а», «б», «в» раздельно и их смесей в присутствии (C_{10-18} -алкил)диметилбензиламмоний хлорида (катамина АБ).

Реакцию проводили при 50° с целью получения смеси α - и β -хлоропренов, содержащих полимерные вещества, и при 90° (с одновременной отгонкой хлоропренов) для получения смеси α - и β -хлоропренов.

Как видно из приведенного состава «а», основными компонентами являются дихлорбутены (ДХБ), дегидрохлорирование которых приводит к образованию смеси α - и β -хлоропренов [1—3,5,6], представляющей интерес для получения различных сополимеров.

Интересно отметить, что при любых вариациях условий реакции тетрахлорбутаны [7, 8] и 3,4-ДХБ-1 [1] конвертируются количественно (табл. 1), а монохлорбутены и дихлорбутаны дегидрохлорированию не подвергаются.

Таблица 1

Водно-щелочное дегидрохлорирование отходов «а» в присутствии катамина АБ и 0,15% Na_2S при 50°

Молярное соотношение ДХБ : NaOH	Концентрация NaOH, %	Количество катализатора, вес. % по ДХБ	Конверсия 1,4-ДХБ-2, %		
			2 ч	4 ч	6 ч
1 : 1	45	1	26	38	49
1 : 2	45	1	33	57	63
1 : 3	45	1	52	64	71
1 : 4	45	1	53	68	74
1 : 5	45	1	58	69	74
1 : 2	45	0,5	22	36	49
1 : 2	45	2	45	63	70
1 : 2	45	5	65	81	85
1 : 2	20	1	13	21	30
1 : 2	30	1	21	38	46
1 : 2	40	1	30	52	59
1 : 2*	45	1	34	60	64
1 : 2**	45	1	36	62	67

* Опыт проводили в присутствии (алкил- C_{12})бензилдиэтианоламмоний хлорида.

** Опыт проводили в присутствии (алкил- C_{16})бензилдиэтианоламмоний хлорида.

С целью подавления полимеризации образовавшихся мономеров дегидрохлорирование проводили в присутствии 0,15 вес. % (по количеству отходов) сульфида натрия [9], однако в условиях эксперимента полученный 2,3-дихлор-1,3-бутадиен целиком полимеризуется.

В отличие от результатов дегидрохлорирования 1,4-ДХБ-2 [2] в настоящей работе увеличение количества катализатора и едкого натра не приводит к существенному повышению конверсии 1,4-ДХБ-2. Уменьшение концентрации основного агента с целью предотвращения возможной полимеризации образовавшихся мономеров резко снижает конвер-

сию 1,4-ДХБ-2. Кроме того, оказалось, что в отличие от данных [2] влияние различных катализаторов на выходы продуктов дегидрохлорирования менее существенно. Однако полученные результаты согласуются с выявленным в работе [2] рядом уменьшения активности катализаторов.

Отметим, что в условиях реакции наблюдается образование значительного количества (54%) полимерных продуктов (табл. 2). Поэтому для получения относительно высоких значений конверсий ДХБ и предотвращения полимеризации изомерных хлоропренов дегидрохлорирование отходов «а» осуществляли в среде толуола в присутствии ингибиторов полимеризации—фенотиазина и сульфида натрия. Оказалось, что использование толуола в качестве растворителя надежно предотвращает полимеризацию хлоропренов. Так, при соотношении отход : толуол 1 : 4 полимеризация практически полностью подавляется, а выход хлоропренов достигает 97%. Однако при этом конверсия 1,4-ДХБ-2 составляет всего 54%, вследствие чего содержание α - и β -хлоропренов в общей смеси не превышает 40%. Поэтому оптимальным можно считать соотношение отход : толуол, 1 : 3.

Таблица 2

Влияние толуола на ход реакции дегидрохлорирования отходов „а“
(молярное соотношение дихлорбутенов и 45% NaOH 1:2,
1 вес. % каталина АБ, 0.15% Na₂S, 50°)

Количество толуола, вес. соотношение к отходу	Конверсия 1,4-ДХБ-2 через 9 ч, %	Количество полимерных веществ после дегидрохлорирования отходов, %	Выход α - и β -хлоропренов по прореагировавшим ДХБ, %	Содержание α - и β -хлоропренов в продуктах реакции, %
—	80	54	33	20
1:2	76	16	85	50
1:3	68	12	91	49
1:4	54	9	97	40
1:3	69	19	82	46
1:3*	69	13	93	49
—**	100	12	97	62

* Опыт проводили в присутствии фенотиазина [9].

** Опыт проводили при 90° с одновременной отгонкой хлоропренов в течение 15 мин.

Как видно из данных табл. 2, при проведении дегидрохлорирования при 90° с одновременной отгонкой хлоропренов 1,4-ДХБ-2 количественно конвертируется, и соответственно суммарное количество α - и β -хлоропренов в продуктах реакции достигает 62%.

При дегидрохлорировании отходов «б» в присутствии 0,1% каталина АБ [1] количество полимерных веществ составляет 33% (табл. 3). Для предотвращения полимеризации хлоропренов аналогично отходам «а» реакцию осуществляли в среде толуола. При этом полимеризация мономеров практически подавляется, однако конверсия 3,4-ДХБ-1 умень-

шается на 12%. С целью повышения конверсии дихлорбутена и уменьшения полимерообразования дегидрохлорирование осуществлено в среде толуола с 1% катализатора. Оказалось, что за 30 мин количество полимерных веществ не превышает 9%, выход хлоропренов достигает 92%, а содержание хлоропренов в смеси продуктов возрастает до 69% (табл. 3).

Таблица 3

Водно-щелочное дегидрохлорирование отходов „б“ в присутствии катамина АБ (45% NaOH, 0,15% Na₂S, 50°)

Весовое соотношение отходов : толуол	Кол-во катализатора, вес. % по ДХБ	Конверсия 3,4-ДХБ-1, %				Кол-во полимерных веществ после дегидрохлорирования, %	Выход α- и β-хлоропренов, %	Содержание α- и β-хлоропренов в продуктах реакции, %
		10 мин	30 мин	60 мин	120 мин			
—	0,05	30	50	57	62	26	81	51
—	0,1	39	61	74	81	33	56	36
1:3	0,1	31	53	65	69	10	93	59
1:3	1,0	70	101	—	—	9	92	69
—*	0,1	100	—	—	—	10	93	60

* Опыт проводили при 90° с одновременной отгонкой хлоропренов.

На основании вышеприведенных результатов осуществлено дегидрохлорирование смеси отходов «а» и «б», а также «а», «б» и «в» (табл. 4).

Таблица 4

Водно-щелочное дегидрохлорирование смесей отходов (в присутствии 1% катамина АБ, 45% NaOH, 0,15% Na₂S)

Весовое соотношение «а»: «б»: «в»: : толуол	Температура реакции, С	Конверсия 1,4-ДХБ-2, %		Кол-во полимерных веществ после дегидрохлорирования, %	Выход α- и β-хлоропренов, %	Содержание α- и β-хлоропренов в продуктах реакции, %	
		10 мин	9 ч			в отгоне	всего
1:1:0:6	50	—	72	35	53	—	37
1:1:1:3	50	—	74	37	49	—	42
1:1:1:0	50	—	78	47	44	—	30
1:1:1:0	90	100	—	40	100	56	53
1:1:1:1	90	100	—	23	100	75	53

Как видно из данных табл. 4, при осуществлении реакции при 50° конверсия 1,4-ДХБ-2 через 9 ч составляет всего 78%, а при 90° с одновременной отгонкой мономеров достигаются количественные значения конверсий дихлорбутенов и выхода хлоропренов через 10 мин.

Исходя из полученных данных можно заключить, что при осуществлении реакции при 90° с одновременной отгонкой мономеров целесообразно подвергать дегидрохлорированию смесь потоков «а», «б»,

«и». В случае проведения дегидрохлорирования при 50° необходимо проводить реакцию с потоками «а» и «б» раздельно, потому что в потоке «а» содержится 73,6% 1,4-ДХБ-2, дегидрохлорирование которого в условиях реакции завершится в течение 9 ч (табл. 4). За это время β-хлоропрен в основном полимеризуется. Поток «в» следует добавлять к потокам «а» или «б» или их смеси после дегидрохлорирования.

Таким образом, разработан простой метод утилизации хлорорганических отходов производства хлоропрена из бутадиена с получением ценных мономеров.

Экспериментальная часть

Образцы органических отходов взяты в производстве хлоропрена из бутадиена НПО «Наирит». Едкий натр («ч») использовали товарный продукт. Катализаторы получали по стандартной методике в виде 40—50% водного раствора.

а) *Опыты при 50°*. Реакцию проводили в трехтубусной круглодонной колбе с рубашкой для поддержания заданной температуры реакции. Смесь 14,5 г отходов «а», 0,1—0,5 моля 20—45% раствора едкого натра, 0,22 г 8% раствора Na_2S (0,022 г фснотиазина), 0,5—5,0 вес % (по отходам) катализатора и 33,3—66,7 мл толуола интенсивно перемешивали. Аналогично проведена реакция с 25,0 г отходов «б», 0,05 моля 45% раствора едкого натра, 0,034 г 8% раствора Na_2S , 0,05—1,0 вес % (по отходам) катализатора и 86,2 мл толуола, или с 22,5 г смеси отходов «а» и «б» (1 : 1 по весу), 0,2 моля 45% раствора едкого натра и 0,034 г 8% раствора Na_2S , 1 вес % (по отходам) катализатора и 77,6 мл толуола, или с 33,7 г смеси отходов «а», «б» и «в» (1 : 1 : 1 по весу), 0,2 моля 45% едкого натра и 0,051 г 8% раствора Na_2S , 1,0 вес % (по отходам) катализатора и 116,2 мл толуола.

б) *Опыты при 90°*. Отходы «а», «б», «в» или смеси отходов в приведенных соотношениях с реагентами помещали в четырехтубусную колбу с рубашкой, снабженную мешалкой, воронкой для подачи реагентов, трубкой для барботажа пара и дефлегматором, соединенным с холодильником и приемником, для отгонки α- и β-хлоропренов и возврата непрореагировавших дихлорбутенов в реакционную колбу. Пар под давлением 2 атм подавали по завершении реакции для облегчения отгонки α- и β-хлоропренов.

Определение количества полимерных продуктов

После завершения реакции отгоняли продукты реакции, не перегоняющиеся полимерные вещества извлекали из реакционной колбы, отмывали от едкого натра и хлористого натрия, сушили в взвешивали.

Определение конверсии дихлорбутенов и выходов продуктов реакции

Отогнавшуюся органическую часть сушили над CaCl_2 , взвешивали и подвергали ГЖХ на приборе ЛХМ-8МД с катарометром, неподвижная фаза 25% НПС на хромосорбе W, газ-носитель—гелий, ско-

рость 30 мл/мин. Размеры стальных колонок 3000×3 мм, температура колонок 70—160°, линейное программирование 8°/ мин.

**ՔՈՒՏԱԿԻԵՆԻՑ ՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ԱՐՏԱԿՐՈՒԹՅԱՆ ԹԱՓՈՆՆԵՐՈՒՄ
ՔԼՈՐՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԴԵԶԻԿՐՈՔԼՈՐԱՑՈՒՄԸ ՄԻՋՖԱԶԱՅԻՆ
ԿԱՏԱԼԻԶԻ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ**

Է. Մ. ԱՍԱՏՐՅԱՆ, Գ. Ս. ԳՐԻԳՐԻԱՆ, Ա. Ց. ՄԱԼԽԱՅԱՆ և Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Հետազոտված է բուտադիենից քլորոպրենի ստացման արտադրության թափոններում քլորօրգանական միացությունների դեհիդրոքլորացումը նատրիումի հիդրօքսիդի ջրային լուծույթներում միջֆազային կատալիզատորների ներկայությամբ: Գտնված են ռեակցիայի օպտիմալ պայմանները:

**DEHYDROCHLORINATION OF CHLORORGANIC COMPOUNDS
IN THE CHLOROPRENE PRODUCTION WASTES UNDER
CONDITIONS OF INTERPHASE CATALYSIS**

E. M. ASSATRIAN, G. S. GRIGORIAN, A. Ts. MALKHASSIAN
and G. T. MARTIROSIAN

Dehydrochlorination of chlororganic compounds in the wastes of chloroprene production from butadiene in aqueous solutions of sodium hydroxide in the presence of interphase catalysts has been studied. Optimal reaction conditions have been found.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Ц. Малхасян, Л. А. Хачатрян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 34, 404 (1981).
2. Э. М. Асатрян, Г. С. Григорян, А. Ц. Малхасян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 36, 527 (1983).
3. Э. М. Асатрян, Г. С. Григорян, А. Ц. Малхасян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 36, 644 (1983).
4. С. М. Миракян, Г. А. Чухаджян, Промышл. Армении, № 9, 25 (1981).
5. А. Е. Калайджан, И. М. Ростомян, К. А. Кургинян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 33, 57 (1980).
6. Авт. свид. СССР № 771081, Бюлл. изобр. № 38 (1980).
7. Яп. пат. № 52—926, РЖХ, 1977, 24Н28П.
8. Пат. США № 3514496, РЖХ, 1971, 5Н21П.
9. Г. А. Чухаджян, Н. Т. Бабалян, Способ и технология получения хлоропрена из бутадена, Инструкция НПО «Наприт», Ереван, 1980, стр. 66.