

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОГО СОСТАВА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ НАФТЕНАТ МЕДИ—ОКИСЬ АЛЮМИНИЯ ПРИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ 1,4-ДИХЛОР-2-БУТЕНА В 3,4-ДИХЛОР-1-БУТЕН

Г. Т. МАРТИРОСЯН, А. Ц. МАЛХАСЯН, Э. М. АСАТРЯН, Н. Л. СААКЯН,  
В. А. КОСТАНДЯН, Г. Г. МАРДЖАНЯН и Г. Г. АРУНЯНЦ

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван  
Ереванское отделение ОНПО «Пластполимер»

Поступило 2 VI 1983

Изучено влияние соотношения компонентов каталитической системы (нафтенат меди—окись алюминия) на изомеризацию 1,4-дихлор-2-бутена в 3,4-дихлор-1-бутен.

С целью прогнозирования эффективности каталитической системы реализован *D*-оптимальный план на симплексе. В результате определен оптимальный состав каталитической системы, обеспечивающий максимальный выход 3,4-дихлор-1-бутена в условиях реакции.

Рис. 1, табл. 1, библи. ссылок 5.

Изомеризация 1,4-дихлор-2-бутена (1,4-ДХБ-2) в 3,4-дихлор-1-бутен (3,4-ДХБ-1), катализируемая нафтенатом меди, является одной из стадий промышленного способа получения хлоропрена из бутадиена.

Важнейшим условием интенсификации каталитических процессов является решение проблемы разработки новых, эффективных катализаторов. В последнее время для решения таких задач широко используются методы математической статистики и теории распознавания [1], позволяющие существенно сократить время на изыскание каталитической системы.

Лабораторные исследования показали [2], что добавка к нафтенату меди окиси алюминия ( $Al_2O_3$ ) увеличивает содержание 3,4-ДХБ-1 в прореагировавшей смеси.

Целью настоящей работы являлось определение с помощью математического аппарата планирования эксперимента на диаграммах состав-свойство оптимального соотношения нафтенат меди :  $Al_2O_3$ , обеспечивающего максимальный выход 3,4-ДХБ-1.

Прогнозируемая каталитическая система (нафтенат меди +  $Al_2O_3$ ) рассматривается, согласно [3], как система, состоящая из смеси  $q$  различных компонентов, а переменные  $X_i$  ( $i = \overline{1, q}$ ) системы являются пропорциями (относительным содержанием)  $i$ -ых компонентов смеси и удовлетворяют условию:

$$\sum_{i=1}^q X_i = 1, \quad (X_i \geq 0) \quad (1)$$

Геометрическое место точек, удовлетворяющих условию нормированности суммы переменных (1), представляет  $(q-1)$ -мерный правильный симплекс, каждой точке которого соответствует смесь определенно-

го состава, и, наоборот, любой комбинации относительных содержаний  $q$  компонентов соответствует определенная точка симплекса.

В работе [4] предложены  $D$ - и  $G$ -оптимальные планы на симплексе для канонических полиномов. Задача построения  $D$ -оптимальных планов для  $q$ -компонентных смесей сводится к поиску координат точек плана

$$X_u = (X_{1u}, X_{2u}, \dots, X_{qu}), \quad (2)$$

максимизирующих абсолютную величину определителя [3]:

$$\Delta = \prod_{1 \leq i < j \leq n+1} (\alpha_i - \alpha_j), \quad (3)$$

где  $\alpha_i$  — координата  $i$ -ой точки плана.

Для двухкомпонентной смеси ( $q=2$ ) уравнение регрессии имеет вид [4]:

$$\hat{y} = \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \sum_{m=2}^n \beta_{12}^{(m)} X_1 X_2 (X_1 - X_2)^{m-2}, \quad (4)$$

где  $X$  — относительное содержание компонента в смеси;  $n$  — порядок плана.

Для прогнозирования эффективности каталитической системы был реализован  $D$ -оптимальный план четвертого порядка (табл.). Уравнение (4) при этом преобразуется в:

$$\hat{y}_k = \beta_{1,k} X_1 + \beta_{2,k} X_2 + \beta_{12,k}^{m-2} X_1 X_2 + \beta_{12,k}^{(m-3)} X_1 X_2 (X_1 - X_2) + \beta_{12,k}^{(m-4)} X_1 X_2 (X_1 - X_2)^2, \quad (5)$$

где  $\hat{y}_k$  — содержание  $k$ -го продукта в прореагировавшей смеси;  $X_1$ ,  $X_2$  — содержание нафтената меди и окиси алюминия в каталитической системе, соответственно.

Таблица

Матрица планирования эксперимента

| Матрица планирования         |                                               | Матрица режимов  |                                    | Результаты эксперимента, % |               |                 |           |               |                 |           |               |                 | Y                 |
|------------------------------|-----------------------------------------------|------------------|------------------------------------|----------------------------|---------------|-----------------|-----------|---------------|-----------------|-----------|---------------|-----------------|-------------------|
| нафтенат меди X <sub>1</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> X <sub>2</sub> | нафтенат меди, г | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , г | 100°                       |               |                 | 120°      |               |                 | 140°      |               |                 |                   |
|                              |                                               |                  |                                    | 3,4-ДХБ-1                  | цис-1,4-ДХБ-2 | транс-1,4-ДХБ-2 | 3,4-ДХБ-1 | цис-1,4-ДХБ-2 | транс-1,4-ДХБ-2 | 3,4-ДХБ-1 | цис-1,4-ДХБ-2 | транс-1,4-ДХБ-2 |                   |
| 0                            | 1                                             | 0                | 0,06                               | 1,80                       | 33,40         | 64,76           | 2,13      | 33,23         | 64,64           | 3,56      | 33,58         | 62,84           | Y <sub>1</sub>    |
| 0,1727                       | 0,8273                                        | 0,06             | 0,2874                             | 19,33                      | 28,73         | 51,90           | 19,61     | 24,35         | 56,03           | 25,29     | 16,16         | 58,55           | Y <sub>1223</sub> |
| 0,5                          | 0,5                                           | 0,06             | 0,06                               | 10,99                      | 32,50         | 56,49           | 15,55     | 29,26         | 55,18           | 27,41     | 19,2          | 53,30           | Y <sub>12</sub>   |
| 0,8273                       | 0,1727                                        | 0,06             | 0,0125                             | 7,79                       | 31,91         | 60,30           | 13,95     | 30,70         | 55,35           | 24,56     | 25,78         | 50,22           | Y <sub>1112</sub> |
| 1                            | 0                                             | 0,06             | 0                                  | 4,75                       | 32,80         | 62,44           | 13,30     | 30,80         | 55,90           | 24,50     | 24,35         | 51,10           | Y <sub>1</sub>    |

Формулы расчета полиномов (5) имеют вид [4]:

$$\beta_{i,k} = y_{i,k}, \quad (6)$$

$$\beta_{ij,k}^{(m-2)} = 4y_{ij,k} - 2y_{i,k} - 2y_{j,k}, \quad (7)$$

$$\beta_{ij,k}^{(m-3)} = \frac{7}{6} [3(-y_{i,k} + y_{j,k}) + \sqrt{21} (y_{iii,k} - y_{ijjj,k})], \quad (8)$$

$$\beta_{ij,k}^{(m-4)} = \frac{7}{6} [-3(y_{i,k} + y_{j,k}) - 8y_{ij,k} + 7(y_{iii,k} + y_{ijjj,k})]. \quad (9)$$

Уравнения, прогнозирующие выход 3,4-ДХБ-1 в реакционной смеси в зависимости от состава каталитической системы для различных температур, имеют вид:

при  $T = 100^\circ$

$$Y_{3,4\text{-ДХБ-1}} = 4,75X_1 + 1,8X_2 + 30,86X_1X_2 - 72,02X_1X_2(X_1 - X_2) + \\ + 108,58X_1X_2(X_1 - X_2)^2, \quad (10)$$

при  $T = 120^\circ$

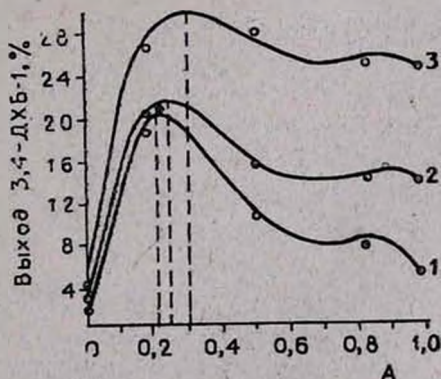
$$Y_{3,4\text{-ДХБ-1}} = 13,3X_1 + 2,13X_2 + 31,34X_1X_2 - 69,35X_1X_2(X_1 - X_2) + \\ + 89,85X_1X_2(X_1 - X_2)^2, \quad (11)$$

при  $T = 140^\circ$

$$Y_{3,4\text{-ДХБ-1}} = 24,5X_1 + 3,56X_2 + 53,52X_1X_2 - 76,97X_1X_2(X_1 - X_2) + \\ + 73,75X_1X_2(X_1 - X_2)^2 \quad (12)$$

Адекватность уравнений регрессии, прогнозирующих выход 3,4-ДХБ-1, проверялась по известной методике [3].

Рис. Расчетные кривые и соответствующие им экспериментальные точки выхода 3,4-ДХБ-1 в зависимости от состава катализатора. 1 — 100, 2 — 120, 3 — 140°. ● — контрольный эксперимент при 120°.



На рисунке приводятся прогнозируемые по уравнениям (10), (11), (12) выходы 3,4-ДХБ-1 в прореагировавшей смеси в зависимости от относительного содержания наftenата меди ( $X_1$ ) в каталитической системе при разных температурах и соответствующие им экспериментальные точки.

Анализ полученных результатов выявил наличие оптимума относительно содержания нафтената меди в каталитической системе, обеспечивающего максимальное содержание 3,4-ДХБ-1 в прореагировавшей смеси. При этом величина  $x_1^{opt}$  зависит от температуры ведения процесса и меняется от 0,21 до 0,3 при повышении температуры от 100 до 140°.

Прогнозируемое значение  $x_1^{opt} = 21,6\%$  в каталитической системе для 120°, обеспечивающее максимальное содержание в смеси 3,4-ДХБ-1, оказалось близким к экспериментальному (рис.), равному 21,02%.

### Экспериментальная часть

Смесь 6,0 г 1,4-ДХБ-2, 1,0 вес. % (по 1,4-ДХБ-2) раствора нафтената меди в уайт-спирите, содержащем 5% Cu, 0—0,2874 г или 0—4,79% (по 1,4-ДХБ-2) окиси алюминия перемешивали в стеклянном реакторе с обогревающей рубашкой. Заданную температуру поддерживали с помощью термостата. Через 15, 30, 45, 60, 90 и 120 мин отбирали пробы и подвергали ГЖХ анализу на приборе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, скорость 40 мл/мин, размеры колонок 3000×3 мм, температура 120°, наполнители апиезон L 5% и полиэтиленгликоль 5% на хромосорбе W). Количественное определение компонентов проводилось методом внутренней нормализации.

Обработка экспериментальных данных проводилась на ЭВМ ЕС-1033 на алгоритмическом языке PL/I ОС ЕС.

1,4-ԴԻՔԼՈՐ-2-ԲՈՒՏԵՆԸ 3,4-ԴԻՔԼՈՐ-1-ԲՈՒՏԵՆԻ ԻՋՈՄԵՐԱՑՄԱՆ,  
ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՍԻՍՏԵՄԻ ՊԴՆՁԻ ՆԱՅՏՆԱՏ-ԱԼՅՈՒՄԻՆԻ  
ՕՔՍԻԴԻ ՕՊՏԻՄԱԼ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ

Գ. Բ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Ա. Յ. ՄԱԼԽԱՅԱՆ, Է. Մ. ԱՍԱՏՐՅԱՆ, Ն. Լ. ՍԱՀԱԿՅԱՆ,  
Վ. Ա. ԿՈՍՏԱՆԴՅԱՆ, Գ. Գ. ՄԱՐԶԱՆՅԱՆ և Գ. Գ. ԱՐՈՒՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է կատալիտիկ սիստեմի (պղնձի նաֆտենատ-ալյումին-ին օքսիդ) բաղադրիչների հարաբերության ազդեցությունը 1,4-դիքլոր-2-բուտենի 3,4-դիքլոր-1-բուտենի իզոմերացման ռեակցիայի վրա:

Կատալիտիկ սիստեմի էֆեկտիվության կանխորոշման նպատակով իրականացված է Դ-օպտիմալ պլան սխեմայի վրա: Արդյունքում որոշված է կատալիտիկ սիստեմի օպտիմալ բաղադրությունը, որը ռեակցիայի պայմաններում ապահովում է 3,4-դիքլոր-1-բուտենի առավելագույն ելքը:

### DETERMINATION OF THE OPTIMAL COMPOSITION OF THE CATALYTIC SYSTEM CUPRIC NAPHTHENATE-ALUMINUM OXIDE IN THE ISOMERIZATION REACTION OF 1,4-DICHLORO-2-BUTENE INTO 3,4-DICHLORO-1-BUTENE

G. T. MARTIROSSIAN, A. Ts. MALKHASSIAN, E. M. ASSATRIAN,  
N. L. SAHAKIAN, V. A. KOSTANDIAN, G. G. MARJANIAN and G. G. ARUNIAN

The effect of the ratio of the components of the catalytic system cupric naphthenate-aluminum oxide upon the isomerization reaction of

1,4-dichloro-2-butene into 3,4-dichloro-1-butene has been investigated. A D-optimal plan has been realized on a simplex with the purpose of predicting the effectivity of the catalytic system. As a result the optimal composition of the catalytic system providing maximum yields of 3,4-dichloro-1-butene under reaction conditions has been determined.

## ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Иоффе, В. А. Решетов, А. М. Добровольский, Расчетные методы в прогнозировании активности гетерогенных катализаторов, Изд. «Химия», Л., 1977, стр. 203.
2. А. Ц. Малхасян, Л. А. Хачатрян, Г. Т. Мартirosян, Арм. хим. ж., 35, 595 (1982).
3. И. Г. Зедгенидзе, Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем, Изд. «Наука» М., 1976, стр. 389.
4. Л. И. Комиссарова, Т. А. Чемлева, В. М. Шацкий, ДАН СССР, 191, 611 (1970).

Армянский химический журнал, т. 37, № 8, стр. 487—490 (1984 г.)

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.724.3

### ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

#### ХС. ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 3-ЦИАН-3-БУТЕН-4-ОЛИДОВ

А. А. АВЕТИСЯН, А. В. ГАЛСТЯН и Г. С. МЕЛИКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 30 VI 1983

Исходя из 3-циан-4,5,5-триметил- $\Delta^3$ -бутенолида получен гидрохлорид соответствующего иминоэфира. Реакцией иминоэфира с аминами получены линейные и циклические амидины.

Табл. 1, библиограф. ссылок 6.

Настоящая работа является продолжением систематических исследований в области биологически активных соединений, содержащих непредельное  $\gamma$ -лактонное кольцо [1, 2].

Известно, что иминоэфиры являются исходными соединениями для получения ряда ценных и труднодоступных соединений [3]. Гидрохлорид иминоэфира  $\Delta^3$ -бутенолида I был получен нами взаимодействием 3-циан-4,5,5-триметил- $\Delta^3$ -бутенолида [4] с этиловым спиртом в абсолютном эфире при насыщении хлористым водородом при 0°. Выход ~52%. Взаимодействие гидрохлорида полученного иминоэфира с водой приводит к исходному нитрилу.

Нами осуществлен также синтез непредельных  $\gamma$ -лактонов, содержащих в качестве заместителей амидинную группу. Известно, что амидины, являясь интересным классом соединений, обладают рядом ценных свойств [5]. Гидрохлориды амидинов  $\Delta^3$ -бутенолидов II—V были получены взаимодействием I с аммиаком или аминами в среде абс. спирта.