

## ОКИСЛЕНИЕ ДИХЛОРБУТЕНОВ ПРИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ 1,4-ДИХЛОР-2-БУТЕНА В 3,4-ДИХЛОР-1-БУТЕН

Г. С. ГРИГОРЯН, Л. Н. САФАРЯН, А. Ц. МАЛХАСЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 13 I 1986

Установлен факт протекания побочных реакций окисления дихлорбутенов при катализируемой ионами меди реакции изомеризации 1,4-дхлор-2-бутена (1,4-ДХБ-2) в 3,4-дихлор-1-бутен (3,4-ДХБ-1). Окисление приводит к возрастанию выходов побочных продуктов и инактивации катализатора изомеризации.

Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 9.

Изомеризация 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 в производстве хлоропрена из бутадиена предшествует стадии получения хлоропрена, и увеличение ее селективности прямо влияет на выход целевого продукта. Исследования в области усовершенствования процесса изомеризации в основном имели целью нахождение более эффективных каталитических систем [1, 2], и для многих катализаторов (соли Fe(II), Fe(III), Zn(II) и др.) было обнаружено, что увеличение скорости в ряде случаев сопровождается увеличением количества смолистых веществ [3].

Предполагалось, что смолистые вещества образуются в результате полимеризации  $\alpha$ - и  $\beta$ -хлоропренов, получающихся термическим дегидрохлорированием 1,4- и 3,4-дихлорбутенов в процессе изомеризации [4].

При изучении элементного состава высококипящих кубовых остатков производственного процесса изомеризации установлено присутствие кислорода от 2 до 10%. В соответствии с этим в ИК спектрах кубовых остатков обнаруживаются полосы поглощения гидроксильной (3300—3550) и карбонильной групп (1690—1760  $\text{см}^{-1}$ ). Можно было предположить, что в процессе изомеризации дихлорбутенов протекают побочные реакции их окисления, приводящие к образованию различных кислородсодержащих продуктов, накапливающихся в реакторе изомеризации и составляющих значительную часть высококипящих отходов производства. Поступление кислорода в находящиеся под вакуумом реактор и ректификационные колонны в производстве может происходить через негерметичные соединения арматуры и разрушенные коррозионной участки оборудования.

Факт протекания побочной реакции окисления подтверждается обнаружением поглощения кислорода во время осуществления изомеризации дихлорбутенов на манометрической установке.

Окисление дихлорбутенов кислородом мало изучено [5], причем условия реакции окисления в имеющейся работе (при 90° в среде уксусной кислоты в присутствии нафтената кобальта) несопоставимы с условиями производственной изомеризации.

Для количественной оценки значения конкурирующей реакции окисления при получении 3,4-ДХБ-1 мы изучили влияние кислорода на изомеризацию дихлорбутенов в условиях производственного регламента (120°, 0,05 вес. % ионов  $\text{Cu(II)}$ ) по 1,4-ДХБ-2, взятых в виде нафтената меди).

При нагревании 1,4-ДХБ-2 без катализатора и кислорода образование 3,4-ДХБ-1 незначительно (опыт 1). Добавление 0,05 вес. % по 1,4-ДХБ-2  $\text{Cu(II)}$  резко ускоряет изомеризацию (опыт 2) [1, 6]. Смесь 1,4-ДХБ-2 и 3,4-ДХБ-1 за 5 ч приближается к термодинамическому равновесию (25—30% 3,4-ДХБ-1 в смеси дихлорбутенов) [7], а количество осадка составляет 0,16% от взятого 1,4-ДХБ-2.

При проведении реакции без катализатора с пропуском кислорода (1,2 мл/г·мин) выход 3,4-ДХБ-1 резко падает и вместо него в реакционной смеси появляются неидентифицированные высококипящие соединения (6% за 5 ч) (опыт 3).

Таблица

Окисление дихлорбутенов кислородом при изомеризации в присутствии нафтената меди (120°)

Опыт	Количество катализатора, вес. %	Скорость подачи $\text{O}_2$ , мл/г·мин	Выход 3,4-ДХБ-1, вес. %		Количество осадка, вес. %		Выход продуктов окисления, %, 5 ч
			1 ч	5 ч	1 ч	5 ч	
1	—	—	0,5	0,8	<0,001	<0,001	—
2	0,05	—	7,4	23,9	0,04	0,16	—
3	—	1,2	0,4	0,7	0,24	0,08	6,0
4	0,05	1,2	2,0	2,3	0,64	0,36	7,9
5	0,01	1,2	0,9	1,4	0,36	0,08	13,6
6	0,25	1,2	11,5	26,1	1,6	0,8	0,9
7	0,05	0,6	0,5	2,0	0,24	0,08	7,7
8	0,05	2,4	0,9	2,8	0,4	0,32	12,9
9	0,05*	—	4,7	22	<0,001	0,1	—

\* Катализатор до опыта нагревали 5 ч при 120° в токе  $\text{O}_2$ .

Количество высокомолекулярного осадка в течение 1 ч возрастает, а затем понижается. Выделить из высококипящих продуктов дробной перегонкой индивидуальные соединения для идентификации не удалось, тем не менее, данные элементного анализа (С 30,05%, Cl 42,19%, Н 4,5%, О 27,31%) и ИК спектр (805, 1740, широкая полоса 3000—3600  $\text{см}^{-1}$ ) фракции, выделенной при 80—120/40 мм рт ст указывают на то, что эти продукты образовались в результате окисления дихлорбутенов.

В присутствии 0,05 вес. %  $\text{Cu(II)}$  ионов по 1,4-ДХБ-2 и при барботировании  $\text{O}_2$  со скоростью 1,2 мл/г·мин наблюдается резкое замедление изомеризации (опыт 4). Выход продуктов окисления достигает 7,3%—более чем в 3 раза выше количества продукта изомеризации. Возрастает содержание и полимерных веществ, причем в течение 1 ч осадок быстро накапливается и в последующем расходует, по-видимому, вследствие дальнейшего окисления. Осаждения нафтената меди в ус-

ловиях окисления дихлорбутенов не происходит, содержание  $\text{Cu(II)}$  в осадке не превышает 0,005%.

Динамика изменения количества полимерного осадка при окислении дихлорбутенов приведена на рис. 1.

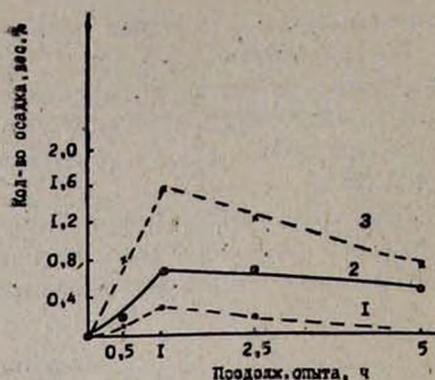


Рис. 1. Зависимость количества осадка от продолжительности реакции, скорость подачи  $\text{O}_2$  1,2 мл/г·мин. Количество нафтената меди: 1 — 0,01; 2 — 0,05; 3 — 0,25 вес. % по 1,4-ДХБ-2.

При уменьшении количества катализатора до 0,01% (опыт 5) образование 3,4-ДХБ-1 ингибируется сильнее, чем в опыте 4, а содержание продуктов окисления в реакционной смеси достигает 13,6%. Увеличение количества  $\text{Cu(II)}$  до 0,25% (опыт 6) приводит к восстановлению скорости изомеризации и торможению побочной реакции окисления. Сравнение результатов опытов 2, 3, 4 и 6 позволяет предположить, что изомеризация ингибируется вследствие инактивации катализатора (кислородом или, вероятнее, промежуточными продуктами окисления), а в опыте 6, по-видимому, из-за избытка катализатора равновесная смесь 1,4-ДХБ-2 и 3,4-ДХБ-1 достигается раньше, чем происходит инактивация катализатора.

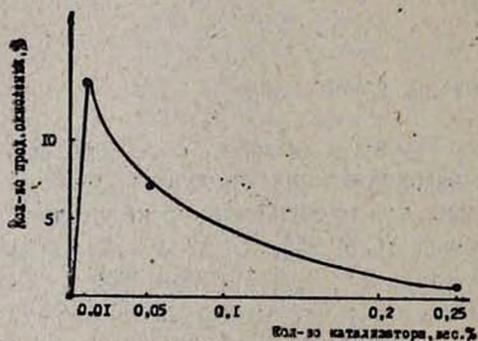


Рис. 2. Зависимость количества продуктов окисления от концентрации нафтената меди. Скорость подачи  $\text{O}_2$  1,2 мл/г·мин.

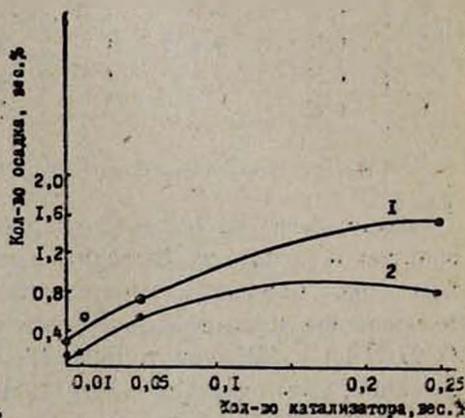


Рис. 3. Зависимость количества осадка от концентрации нафтената меди. Скорость подачи  $\text{O}_2$  1,2 мл/г·мин. Продолжительность реакции 1 — 1 ч; 2 — 5 ч.

Неоднозначно влияние количества катализатора и на реакцию окисления. При низкой (0,01%) концентрации ионов меди (опыт 5) выход продуктов окисления вдвое превышает уровень некатализируемой реак-

ции (опыт 3), а увеличение количества катализатора до 0,25%—наоборот, тормозит побочное окисление (опыт 6, рис. 2,3). В литературе также отмечается разнонаправленное влияние солей переходных металлов (в частности Cu) на реакцию окисления—возможны как катализ, так и ингибирование [5].

Предположение об инактивации катализатора кислородом было проверено осуществлением изомеризации нафтенатом меди, заранее нагревавшимся 5 ч при 120° в токе кислорода (опыт 9). Оказалось, что активность катализатора за 1 ч снижается примерно наполовину, а затем, в условиях изомеризации без доступа кислорода, восстанавливается почти до исходного уровня.

При варьировании скорости барботирования кислорода выходы продуктов изомеризации и окисления изменяются незначительно (опыты 4, 7, 8). Очевидно, скорость окисления дихлорбутенов в этих условиях определяется растворимостью кислорода в жидкой фазе и не зависит от скорости потока газа.

Полученные данные свидетельствуют о том, что в процессе изомеризации 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 происходят побочные реакции окисления дихлорбутенов, которые при свободном доступе кислорода становятся доминирующими и тормозят реакцию изомеризации. При этом происходит инактивация катализатора—нафтената меди—непосредственно кислородом или промежуточными продуктами окисления.

Таким образом, для усовершенствования производственного процесса изомеризации необходимо ингибировать побочную окислительную реакцию или защитить катализатор от инактивации его кислородом. Быстрый положительный эффект в производстве может быть получен при уменьшении доступа кислорода в реактор имеющимися техническими средствами.

#### Экспериментальная часть

В термостатируемую 4-тубусную колбу с рубашкой, снабженную мешалкой, обратным холодильником, термометром и трубкой для барботирования кислорода, помещали 12,0 г 1,4-ДХБ-2 и 0,01—0,25 вес. % по 1,4-ДХБ-2 нафтената меди (0,024—0,6 г 5% раствора в уайт-спирите). Скорость подачи кислорода регулировали пропусканием через бюретку. Периодически отбирали пробы и определяли состав реакционной смеси по ГЖХ на приборе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, 25 мл/мин, стальные колонки 3000×3 мм, температура 120—220° с программированием 12°/мин, наполнитель колонок—апиезон L 10% на хромосорбе W). После завершения реакции осадок отделяли фильтрованием, высушивали в вакууме при 120°/3 мм рт ст 3 ч и взвешивали.

Данные приведены в таблице. Содержание меди в осадке определяли на атомно-адсорбционном спектрофотометре «Сатурн».

Авторы благодарят проф. Н. А. Бейлеряна за обсуждение полученных результатов.

ԴԻԲԼՈՐՐՈՒՏԵՆՆԵՐԻ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄԸ 1,4-ԴԻԲԼՈՐ-2-ՐՈՒՏԵՆԻ ԴԵՊԻ  
3,4-ԴԻԲԼՈՐ-1-ՐՈՒՏԵՆ ԻՋՈՄՆԵՐՈՑՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Գ. Ս. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Լ. Ն. ՍԱՆԱՐՅԱՆ, Ա. Յ. ՄԱԼԿԱՍՅԱՆ և Գ. Բ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

1,4-Դիբլոր-2-բուտենի պղնձի իոններով դեպի 3,4-դիբլոր-1-բուտեն կատալիտիկ իզոմերացման պրոցեսում հաստատված է դիբլորբուտենների օքսիդացման կողմնակի ռեակցիայի ընթանալու փաստը:

Օքսիդացումը բերում է կողմնակի արգասիքների ելքերի մեծացմանը և իզոմերացման կատալիզատորի ակտիվազրկմանը:

OXIDATION OF DICHLOROBUTENES DURING THE ISOMERIZATION  
OF 1,4-DICHLORO-2-BUTENES INTO 3,4-DICHLORO-1-BUTENES

G. S. GRIGORIAN, L. N. SAFARIAN, A. Ts. MALKHASIAN  
and G. T. MARTIROSIAN

The fact of a secondary oxidation side-reaction of dichlorobutenes taking place during the isomerization of 1,4-dichloro-2-butenes into 3,4-dichloro-1-butenes catalysed by copper ions has been established. The oxidation leads to an increase in the yield of by-products and to the inactivation of the isomerization catalyst.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Чухаджян Г. А., Бабалян Н. Т. — Способ и технология получения хлоропрена из бутадиена. Инструкция НПО «Наирит», Ереван, 1980, с. 51—55.
2. Pat. 1332045 (1962), France/Guilhaumon J. M., Prillieux M., Verrier P. — C. A., 1964, vol. 60, 2752.
3. Pat. 2422252 (1944), USA/Otto J. A. — C. A., 1947, vol. 41, p. 6243.
4. Pat. 1445708 (1966), France/Guilhaumon J. M., Verrier P. — C. A., 1967, vol. 66, p. 55016.
5. Brill W. F. — J. Org. Chem., 1961, vol. 26, № 8, 2969.
6. Малхасян А. Ц., Хачатрян Л. А., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 9, с. 595.
7. Патент 8453 (1968), Япония /Китабатаке М., Огава М., Исиока Р., Хасимото И. — РЖХим., 1969, 7Н38П.
8. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус Э. К. — Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе. М., Наука, 1965, с. 204, 218.