

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ИОНОВ МЕДИ, ЖЕЛЕЗА И ТЕМПЕРАТУРЫ НА ОБРАЗОВАНИЕ СМОЛ В ПРОЦЕССЕ ИЗОМЕРИЗАЦИИ 1,4-ДИХЛОР- -2-БУТЕНА В 3,4-ДИХЛОР-1-БУТЕН

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

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 3 IV 1986.

Изучены основные факторы, влияющие на процесс изомеризации 1,4-дихлор-2-бутена (1,4-ДХБ-2) в 3,4-дихлор-1-бутен (3,4-ДХБ-1).

Установлено, что в промышленной реакционной смеси существуют в среднем 0,005—0,006 вес. % ионов железа, которые повышают как степень изомеризации, так и количество смол. Найдены оптимальные условия, обеспечивающие заданную степень превращения 1,4-ДХБ-2 при минимальном образовании смол в указанных пределах изменения количества ионов железа.

Рис. 4, табл. 3, библиографические ссылки 3.

Изомеризация 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 в присутствии 1,0 вес. % по 1,4-ДХБ-2 (0,05% ионов меди) нафтената меди является одной из основных стадий промышленного получения хлоропрена из бутадиена. Кроме низкой скорости изомеризации (7,5%/ч), процесс не лишен ряда технологических недостатков, в частности, сопровождается образованием большого количества смолистых веществ, что приводит к существенным потерям ценных дихлорбутенов и затрудняет эксплуатацию оборудования. Поэтому исследование процесса изомеризации с целью выявления факторов, вызывающих образование побочных продуктов, и определение оптимальных условий проведения реакции является актуальной задачей.

Многочисленные анализы реакционной смеси промышленного процесса изомеризации 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 показали наличие в ней ионов двухвалентного железа. Установлено, что среднестатистическое содержание ионов железа в реакционной зоне составляет 0,005—0,006 вес. % и они присутствуют в системе в виде хлористого железа. Кроме того, по результатам анализов реакционной смеси обнаружено наличие металлической меди, которая могла образоваться из-за электрохимической коррозии оборудования. Для экспериментального выявления роли ионов двухвалентного железа в изомеризации дихлорбутенов и образовании смол реализован ортогональный план ПФЭ (табл. 1).

В качестве независимых факторов, влияющих на степень превращения 1,4-ДХБ-2 и образование смол, были выбраны Z_1 —температура ($^{\circ}\text{C}$), Z_2 —содержание ионов меди (вес. %), Z_3 —содержание ионов железа (вес. %).

Основной уровень, интервалы варьирования и границы области исследования приведены в табл. 2.

Таблица 1

Матрица планирования и результаты экспериментов

Матрица планирования							Результаты эксперимента	
X_1	X_2	X_3	X_1X_2	X_1X_3	X_2X_3	$X_1X_2X_3$	$Y_{3,4-ДХБ-1}$	$Y_{см}$
+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	22,05	1,740
-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	15,45	0,720
+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	20,05	1,680
-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	15,15	0,825
+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	13,90	0,099
-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	7,30	0,264
+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	13,70	0,055
-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	5,70	0,0167

где X_1, X_2, X_3 — относительные температуры и концентрации ионов меди и железа, соответственно; $Y_{3,4-ДХБ-1}, Y_{см}$ — выходы 3,4-ДХБ-1 и смол, соответственно.

Таблица 2

Основной уровень и интервалы варьирования в области исследования

Факторы	$Z_1, ^\circ\text{C}$	$Z_2, \text{вес. } \%$	$Z_3, \text{вес. } \%$
Z_j^0	110	0,021	0,021
ΔZ_j	10	0,019	0,019

Область изменения независимых факторов соответствует диапазону изменения содержания ионов меди и железа в промышленном реакторе. Были определены коэффициенты уравнений регрессии и их ошибки. Значимость коэффициентов проверялась по критерию Стьюдента [1].

После отсева незначимых коэффициентов уравнения, прогнозирующие выход 3,4-ДХБ-1 и количество смол, имеют вид:

$$Y_{3,4-ДХБ-1} = 14,162 + 3,262X_1 + 0,512X_2 + 4,012X_3 - 0,387X_1X_3 + 0,388X_1X_2X_3 \quad (I)$$

$$Y_{см} = 0,664 + 0,148X_1 + 0,495X_3 + 0,179X_1X_3 - 0,113X_2X_3 \quad (II)$$

Адекватность уравнений (I) и (II) проведена по критерию Фишера [1].

Полученные уравнения позволяют определить выход 3,4-ДХБ-1 и количество смол в зависимости от температуры, содержания ионов меди и железа в реакционной смеси.

Расчеты показали, что при содержании ионов меди—0,05 вес. %, железа—в пределах 0,005—0,006 вес. % и температуре 120° выход 3,4-ДХБ-1 составляет 14,68—14,9%, а смол—0,35—0,365% по дихлорбутену.

При постоянном содержании ионов меди в реакционной смеси на уровне 0,05 вес. % и варьировании количеством ионов железа до 0,05 вес. % степень превращения 1,4-ДХБ-2 изменяется от 8,0 до 23,8%. Следует отметить, что уже при небольшом содержании ионов железа в реакционной смеси наблюдается резкое повышение скорости изомеризации (рис. 1). Ионы железа существенно повышают также количество образующихся смол и при 120° оно составляет от 0,1 до 1,47%.

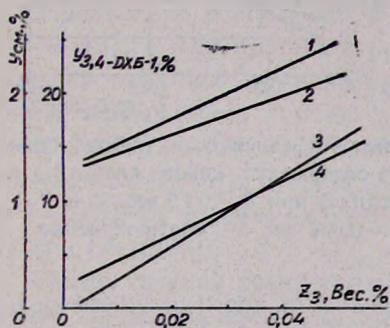


Рис. 1. Зависимость выхода 3,4-ДХБ-1 (1, 2) и смол (3, 4) от содержания ионов железа (Z_3). 1— $Z_2=0,05$, 2— $Z_2=0,001$, 3— $Z_2=0,05$, 4— $Z_2=0,002$ вес. %.

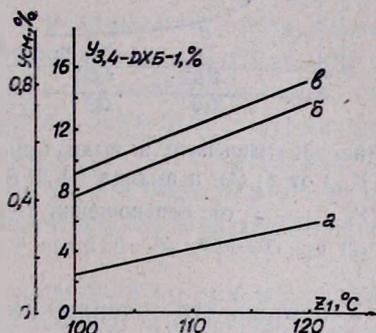


Рис. 2. Зависимость образования смол (а) при $Z_3=0,15$ вес. % и 3,4-ДХБ-1 (б, в) от температуры при $Z_3=0,002$ вес. % и $Z_3=0,007$ вес. %, соответственно.

Интенсивность образования 3,4-ДХБ-1 и смол зависит как от температуры (рис. 2), так и от соотношения ионов железа и меди (рис. 3). На рис. 2 представлены рассчитанные по уравнениям (I) и (II) зависимости образования смол (а) и 3,4-ДХБ-1 (б, в) от температуры при содержании ионов меди в реакционной смеси 0,05 вес. % и железа—0,002 и 0,007 вес. %, соответственно. На рис. 3 приведены зависимости образования смол от суммарного содержания ионов железа и меди (1) и выхода 3,4-ДХБ-1 (2) относительно образующихся смол от соотношения ионов железа и меди (Z_3/Z_2).

Как видно из рисунков, смолообразование вначале протекает интенсивно (кр. 1, рис. 3) и это приводит, соответственно, к резкому падению относительного выхода 3,4-ДХБ-1 (кр. 2). В дальнейшем с увеличением соотношения Z_3/Z_2 скорость смолообразования падает.

На рис. 4 приведена зависимость образования смол от содержания ионов железа Z_3 при $Z_2=0,05$ вес. % (кр. а). Расчеты также показали, что существует предельное значение по содержанию ионов железа в реакционной смеси, т. е. $Z_3=0,007$ вес. % изменение содержания ионов меди (Z_2) не приводит к увеличению смол в реакционной смеси.

Были найдены оптимальные условия, обеспечивающие заданную степень превращения 1,4-ДХБ-2 при минимальном образовании смол в пределах изменения ионов железа в промышленном реакторе (0,005—0,006 вес. %): $Z_1^{\text{опт}} = 107^\circ$, $Z_2^{\text{опт}} = 0,021$ вес. %, $Z_3^{\text{опт}} = 0,005325$ вес. %, при этом $Y_{3,4\text{-ДХБ-1}} = 9,6\%$, а $Y_{\text{см}} = 0,09\%$.

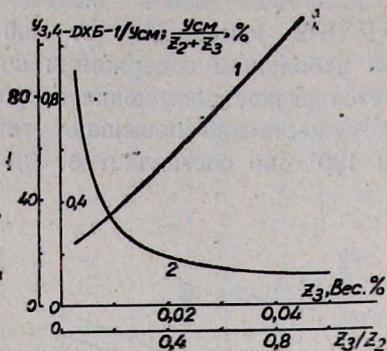


Рис. 3. Зависимость выхода смол ($Y_{\text{см}}$) от Z_3 (1) и выхода 3,4-ДХБ-1 ($Y_{3,4\text{-ДХБ-1}}$) от соотношения Z_3/Z_2 (2) при $T=12^\circ$, $Z_2=0,15$ вес. %.

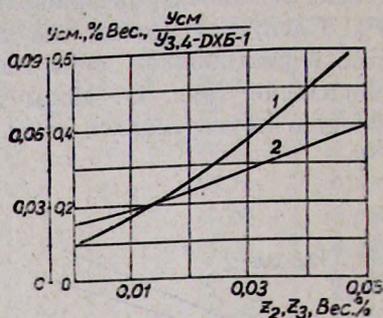


Рис. 4. Зависимость выхода смол от содержания ионов железа (1) и меди (2) при $Z_2=0,15$ вес. % и $Z_3=0,007$ вес. %, соответственно.

Учитывая, что содержание ионов железа в промышленном реакторе—независимый фактор, являющийся случайной величиной, используя его высокую каталитическую активность по сравнению с ионами меди был определен состав по нафтенату меди в зависимости от содержания ионов железа, обеспечивающих минимальное образование смол. Результаты расчетов приведены в табл. 3.

Таблица 3

Расчетные значения содержаний ионов меди в реакторе в зависимости от количества ионов железа

T, °C	100		110		120	
	Z_2 , вес. %	$Y_{3,4\text{-ДХБ-1}}$, %	Z_2 , вес. %	$Y_{3,4\text{-ДХБ-1}}$, %	Z_2 , вес. %	$Y_{3,4\text{-ДХБ-1}}$, %
0	0,050	4,80	0,0500	6,70	0,0500	8,6
0,001	0,0335	6,90	0,0400	10,50	0,0452	13,76
0,002	0,0308	6,97	0,0370	10,65	0,0413	13,92
0,003	0,0286	7,08	0,0326	10,72	0,0360	14,08
0,004	0,0262	7,20	0,0285	10,82	0,0295	14,26
0,005	0,0228	7,30	0,0234	10,87	0,0234	14,38
0,006	0,0195	7,45	0,0190	10,90	0,0170	14,52
0,007	0,0160	7,60	0,0120	10,92	0,0118	14,62
0,008	0,0114	7,70	0,0045	10,95	0,0012	14,66
0,009	0,0065	7,55	0	11,0	0	14,80
0,010	0,0012	7,50	0	11,20	0	14,96

Анализ полученных результатов показал, что хотя ионы железа обладают более сильным каталитическим действием на процесс изомеризации по сравнению с нафтенатом меди, однако они в то же время способствуют интенсивному смолообразованию, что согласуется с [2].

Поскольку ионы железа всегда присутствуют в реакторе, используя их каталитические свойства (табл. 3), возможно сократить затраты по нафтенату меди и уменьшить количество образующихся смол.

Таким образом, усовершенствование стадии изомеризации дихлорбутенов должно быть направлено к нахождению более активных катализаторов и к увеличению селективности процесса.

Экспериментальная часть

Определение ионов меди и железа в реакционной смеси проводилось по [3]. В круглодонной реакционной колбе с рубашкой для поддержания заданной температуры реакции термостатированием, снабженной термометром, хорошо охлаждающим обратным холодильником и мешалкой, при 100—120° перемешивали смесь 6,0 г 1,4-ДХБ-2 (степень чистоты 99,5%), 0—0,05 вес. % ионов меди в виде нафтената меди (по 1,4-ДХБ-2) и (или) 0—0,01 вес. % ионов железа в виде хлорида Fe (II) (по 1,4-ДХБ-2).

Анализ состава реакционной смеси проводили по данным газожидкостной хроматографии на приборе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, скорость 40 мл/мин, размеры стальных колонок 3000×3 мм, температура 120°, наполнители—апиезон L 5% и полиэтиленгликоль 5% на хромосорбе W. Количественное определение компонентов реакционной смеси проводилось методом внутренней нормализации.

Определение количества образовавшегося осадка проводилось фильтрованием реакционной смеси после завершения реакции, промывкой эфиром, высушиванием и взвешиванием.

1,4-ԴԻՔԼՈՐ-2-ԲՈՒՏԵՆԸ 3,4-ԴԻՔԼՈՐ-1-ԲՈՒՏԵՆԻ ԻԶՈՄԵՐԱՑՄԱՆ

ՊՐՈՑԵՍԻ ԽԵԺԱԳՈՅԱՑՄԱՆ ՎՐԱ

ՊԳՆՁԻ, ԵՐԿԱԹԻ ԻՈՆՆԵՐԻ ԵՎ ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԻ

ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Է. Մ. ԱՍԱՏՐՅԱՆ, Ն. Լ. ՍԱՀԱԿՅԱՆ, Վ. Ա. ԿՈՍՏԱՆԻՅԱՆ,

Ա. Ց. ՄԱԼԽԱՅԱՆ Ե Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված են 1,4-դիքլոր-2-բուտենը (1,4-ԴԲԲ-2) 3,4-դիքլոր-1-բուտենի (3,4-ԴԲԲ-1) իզոմերացման արտադրական պրոցեսի վրա ներգործող հիմնական ազդակները:

Հաստատված է, որ արտադրական ռեակցիոն խառնուրդում երկաթի իոնների քանակութունը միջին հաշվով կազմում է 0,006 կշռային %, որը բարձրացնում է ինչպես իզոմերացման աստիճանը, այնպես էլ խեժագոյացումը: Գտնված են այն լավագույն պայմանները, որոնք ապահովում են 1,4-ԴԲԲ-2-ի փոխարկման աստիճանը նվազագույն խեժագոյացման և երկաթի իոնների նշված քանակության փոփոխման պայմաններում:

A STUDY OF INFLUENCE OF TEMPERATURE AND COPPER AN IRON IONS PRESENCE ON RESIN FORMATION IN THE ISOMERIZATION PROCESS OF 1,4-DICHLOR-2-BUTENE TO 3,4-DICHLOR-1-BUTENE

E. M. ASATRIAN, N. L. SAAKIAN, V. A. KOSTANDIAN,
A. Ts. MALKHASSIAN and G. T. MARTIROSSIAN

The main factors affecting the commercial isomerization process of 1,4-dichlor-3-butene to 3,4-dichlor-1-butene have been studied.

It has been established that the commercial reaction mixture contains on the average of 0.005—0.006% by weight of iron ions which increase both the isomerization degree and the resin amount. The optimum of conditions that provide the isomerization with minimal degree of resin output in the range of iron ions concentration have been found.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ахназарова Ф. Л., Кафаров В. В.—Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. М., Высшая школа, 1978. с. 41, 49.
2. Pat. 2212384 (1937). USA/O. Nicodemus and, W. Schmidt — С. А., 1941. v. 35. p. 5134.
3. Хавезов И. П., Цалев Д. Л.—Атомно-абсорбционный анализ. Л., Химия, 1983, с. 89, 95.

Армянский химический журнал, т. 41, № 3, стр. 160—163 (1988 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547. 441

СИНТЕЗ ГЛУТАРОВОГО ДИАЛЬДЕГИДА

К. Г. АКОПЯН, А. П. САЯДЯН, А. Г. ДЖОМАРДЯН,
Г. Х. ГАРИБЯН и Н. М. МОРЛЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 3 VI 1986

Глутаровый диальдегид является хорошим сшивающим веществом при иммобилизации ферментов. Он применяется также в качестве антисептика, дубителя кожи и фотокиноплёнок, при стерилизации медицинских инструментов, обработке помещений, в которых содержатся животные. Обработка глутаровым альдегидом кожи, предназначенной для пересадки, придает ей стойкость к инфекции и уменьшает реакцию отторжения. Он является также полупродуктом для ряда физиологически активных препаратов и красителей.

Глутаровый диальдегид очень неустойчив. При стоянии он постепенно превращается в стекловидный полимер и через две недели в массе обнаруживается лишь 5—7% свободного диальдегида. Сравнительно стабильны его водные растворы с разными стабилизаторами.