

բլորբուտինների իզոմերիզացիան և նստվածքագոյացումը, որը համաձայնեցվում է երկու պրոցեսների մեխանիզմների մոտիկության ենթադրությունը:

ISOMERIZATION AND DEHYDROCHLORINATION OF DICHLOROBUTENES IN THE PRESENCE OF LEWIS ACIDS

E. M. ASSATRIAN, V. H. KIRAKOSSIAN, V. Z. AGHAYAN, V. V. SMIRNOV,
A. Ts. MALKHASSIAN and G. T. MARTIROSSIAN

The processes of isomerization and dehydrochlorination of 1,4-dichlorobutene in the presence of Lewis acids and the relationship between those processes have been studied. It has been shown that FeCl_3 is not an effective catalyst for one-stage isomerization-dehydrochlorination process; the formation of a mixture of isomeric chlorobutadienes as well as polymers takes place. Ferric and aluminium chlorides were found to be the catalysts of the isomerization process at and below 25°C . In the case of AlCl_3 the plot of isomerization rate versus temperature has an extremal shape.

The addition of DMFA to the catalysts causes an effective inhibition of dichlorobutene isomerization and of its precipitation being in accordance with the assumption of both processes mechanisms similarity.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. 825609 (1959), Англия/Кроккер Е.—РЖХ, 1960, 857336П.
2. Patent 358'065 (1971), U. S. A./Oshlma A.—РЖХ, 1972, 6Н23П.
3. Асатрян Э. М., Саакян Н. Л., Гульнева И. В., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т.—Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 9, с. 584.
4. Patent 2242084 (1937), U. S. A./Nicolomus O.—С. А., 1941, v. 35, p. 5134.
5. Patent 48—42853 (1973), German Япония/Каговаки Т., Ивасаки Т.—РЖХ, 1974, 17Н38П.
6. Сергеев Г. Б., Сергучев Ю. А., Смирнов В. В. Усп. хим. 1973, т. 42, с. 1545.
7. Patent 798889 (1958), Brit /Young D.—С. А., 1959, v. 53, 6077h.
8. Patent 3515760 (1970), U. S. A./Wild D.—РЖХ, 1971, 9Н29П.

Армянский химический журнал, т. 42, № 4, стр. 261—264 (1989 г.)

УДК 66.097.3 : 546.56.542.952.1 : 547.313.4113

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ КАТАЛИЗАТОРОВ— СОЛЕЙ МЕДИ ПРИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ 1,4-ДИХЛОР-2-БУТЕНА В 3,4-ДИХЛОР-1-БУТЕН

Э. М. АСАТРЯН, В. О. КИРАКОСЯН, В. З. АГАЯН, З. А. МАРТИРОСЯН,
А. Ц. МАЛХАСЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 16 IX 1987

Изучены химические превращения катализаторов—солей меди в условиях изомеризации 1,4-дихлор-2-бутена (1,4-ДХБ-2) в 3,4-дихлор-1-бутен (3,4-ДХБ-1). Показано, что близость результатов по активности используемых соединений обусловлена их превращением в ходе реакции в смесь моно- и дихлоридов меди.

Табл. 1, библи. ссылок 3.

При изучении изомеризации 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 в присутствии солей меди было предположено [1], что близость результатов по активности катализаторов связана с превращением исходных катализаторов в одну и ту же каталитическую форму. Учитывая важное значение подбора эффективной каталитической системы в интенсификации промышленного процесса изомеризации 1,4-ДХБ-2, в настоящей работе сделана попытка проверить это предположение на примере различных солей меди—соли дистиллированной нафтеновой кислоты (ДНК), ацетата, салицилата и хлоридов. Сравнительная каталитическая активность используемых соединений приведена в [1]. За изомеризацией следили по изменению состава жидкой фазы и параллельно определяли количество продуктов, выпадавших в осадок. Во всех опытах поддерживали постоянную концентрацию ионов меди—1,0 вес. % по 1,4-ДХБ-2. Во избежание доступа кислорода в систему опыты проводили в атмосфере азота. Результаты экспериментов приведены в таблице.

Таблица

Каталитическая изомеризация 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 при 120°,
(Cu⁺⁺) или (Cu⁺)—вес. % по 1,4-ДХБ-2

Катализатор	Кол-во катализатора, вес. % по 1,4-ДХБ-2	Добавка	Мольное соотношение добавки к катализатору	Продолжительность реакции, мин	Кол-во образующегося осадка, вес. % по 1,4-ДХБ-2	Соотношение Cu ₂ Cl ₂ : CuCl ₂ в осадке, %	Выход 3,4-ДХБ-1, %
ДНК—Cu	10,0	—		30	0,7	13,7	11,0
				180	1,8	2,9	24,4
				300	2,1	1,0	26,0
				420	2,2	0,3	26,0
ВИКК—Cu	9,1	—		30	0,7	4,9	8,5
ВИКК—Cu	9,1			300	1,9	2,1	24,4
Cu(C ₆ H ₄ (OH)COO) ₂	5,1			300	2,3	0,3	25,0
Cu(CH ₃ COO) ₂	2,9			300	1,5	0,1	25,5
CuCl ₂	2,1	—		30	2,1	0,7	9,4
CuCl ₂	2,1			300	2,1	0,2	24,6
CuCl ₂	2,1	нитробензол	15	300	1,8	0,3	25,9
CuCl ₂	2,1	ацетофенон	15	300	1,9	0,04	25,6
Cu ₂ Cl ₂	1,6	—		300	1,5	0,03	25,2
Cu ₂ Cl ₂	1,6			300	1,4	0,02	21,5
Cu ₂ Cl ₂	1,6	нитробензол	15	300	1,4	0,02	21,5
Cu ₂ Cl ₂	1,6	ацетофенон	15	300	1,5	0,2	24,6

При введении ДНК—Cu в 1,4-ДХБ-2 при 120° в начале реакции образуется гомогенная масса, однако со временем из реакционной смеси постепенно выпадает в осадок порошкообразный продукт, количество которого за 7 ч достигает 2,2 вес. % по 1,4-ДХБ-2.

Динамика изменения состава осадка показала, что в начале реакции ДНК—Cu (II) преимущественно превращается в монохлорид меди, затем в зависимости от продолжительности реакции последний в свою

очередь превращается в дихлорид. Аналогичным образом себя ведут также соли меди высших изомерных карбоновых кислот (ВИКК-Сu), салицилат и ацетат меди. Обнаруженный факт нами подтвержден на примере дихлорида меди. Показано (табл.), что при этом также имеет место первоначальное превращение дихлорида в моно-, а затем происходит обратное превращение. Исходя из полученных данных интересно было изучить поведение монохлорида меди в указанной реакции. Оказалось, что монохлорид практически количественно превращается в дихлорид меди, т. е. независимо от степени окисления меди в исходном хлориде с увеличением продолжительности реакции наблюдается тенденция к образованию дихлорида меди. Отметим, что с полученными экспериментальными данными согласуются результаты анализа промышленного отработанного катализатора, и в этом случае ДНК-Сu в ходе реакции превращается в смесь моно- и дихлоридов меди в соотношении 4,9 : 1, соответственно, что, по-видимому, является основной причиной осадкообразования и забивки оборудования.

Исследованы также химические превращения катализаторов в условиях изомеризации 1,4-ДХБ-2 в присутствии органических добавок ацетофенона и нитробензола [2]. По данным таблицы, в присутствии используемых добавок также происходит взаимное превращение хлоридов меди. Необходимо отметить, что хотя обе добавки обладают одинаковым промотирующим свойством [2], однако в случае применения ацетофенона превращение дихлорида меди в монохлорид и наоборот значительно подавляется, т. е. ацетофенон ингибирует окислительно-восстановительные реакции, а нитробензол способствует только восстановлению дихлорида меди.

Таким образом, все используемые соли меди, в том числе и промышленная ДНК-Сu, в ходе реакции превращаются в смесь двух хлоридов меди, что согласуется с предположением о превращении исходных соединений в одну и ту же каталитическую форму [1]. Следует отметить, что превращение медных солей, в частности ДНК-Сu, в нерастворимый осадок существенно затрудняет ведение промышленного процесса изомеризации дихлорбутенов и вынуждает искать пути предотвращения осадкообразования.

Экспериментальная часть

В круглодонной реакционной колбе с рубашкой для поддержания заданной температуры реакции термостатированием, снабженной термометром, хорошо охлаждающим обратным холодильником и мешалкой, при 120° в атмосфере азота перемешивали смесь 60,0 г (0,48 моля) 1,4-ДХБ-2 (степень чистоты 99,5%), катализаторов с содержанием 1 вес. % по 1,4-ДХБ-2 ионов меди и 0—15-кратного мольного избытка по катализатору нитробензола или ацетофенона в течение 30—420 мин. В качестве катализаторов использованы 50% раствор ДНК-Сu или ВИКК-Сu в уайт-спирите с содержанием 5% ионов меди (ГОСТ 3549—80), салицилат, ацетат, моно- и дихлорид меди (реактивы марки «ч.»). По завершении реакции реакционную смесь подвергали ГЖХ анализу

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 проводили методом внутренней нормализации. Определение количества образовавшегося осадка проводили центрифугированием реакционной смеси после завершения реакции, фильтрацией, промыванием эфиром, высушиванием и взвешиванием.

Количественное определение хлоридов меди в образующемся осадке проводили йодометрическим методом [3].

ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՊՂՆՁԻ ԱՂԵՐԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՓՈԽԱԿԵՐՊՈՒՄՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ 1,4-ԴԻՔԼՈՐ-2-ԲՈՒՏԵՆԻՑ 3,4-ԴԻՔԼՈՐ-1-ԲՈՒՏԵՆԻ ԻԶՈՄԵՐՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Է. Մ. ԱՍԱՏՐԻԱՆ, Վ. Հ. ԿԻՐԱԿՈՍԻԱՆ, Վ. Ջ. ԱՂԱՅԱՆ, Ջ. Ա. ՄԱՐՏԻՐՈՍԻԱՆ,
Ա. Ց. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ և Գ. Բ. ՄԱՐՏԻՐՈՍԻԱՆ

Ուսումնասիրվել են կատալիզատորների՝ պղնձի աղերի քիմիական փոխակերպումները 1,4-դիքլոր-2-բուտենից 3,4-դիքլոր-1-բուտենի իզոմերման պայմաններում: Ցույց է տրվել, որ օգտագործված միացությունների ակտիվության արդյունքների նմանությունը (մոտիկությունը) պայմանավորված է ռեակցիայի ընթացքում նրանց փոխակերպմամբ պղնձի մոնո- և դիքլորիդների խառնուրդի:

A STUDY OF TRANSFORMATIONS OF COPPER SALTS CATALYSTS ON ISOMERIZATION OF 1,4-DICHLORO-2-BUTENE TO 3,4-DICHLORO-1-BUTENE

E. M. ASSATRIAN, V. H. KIRAKOSSIAN, V. Z. AGHAYAN,
Z. A. MARTIROSIAN, A. Ts. MALKHASSIAN and G. T. MARTIROSIAN

The transformations of copper salts catalysts on the isomerization of 1,4-dichloro-2-butene to 3,4-dichloro-1-butene have been studied. It has been shown that the similarity of the results on the activity of copper chlorides has been caused by their reciprocal conversions during the reaction to a mixture of copper mono- and dichlorides.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Асатрян Э. М., Саакян Н. Л., Гульнева И. В., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 9, с. 584.
2. Асатрян Э. М., Саакян Н. Л., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 5, с. 273.
3. Фритц Дж., Ивенк Г. — Количественный анализ. М., Мир, 1978, с. 230.