

КИНЕТИКА ГИДРОЛИЗА 1,3-ДИХЛОР-2-БУТЕНА И ОПТИМАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ 3-ХЛОР-2-БУТЕН-1-ОЛА

Ф. Х. СИГРЯН, О. А. ДЖАНИКЯН, Г. П. МАЦОЯН и К. Ц. ТАГМАЗЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 06 III 1989

Изучена реакция гидролиза 1,3-дихлор-2-бутена водой при 60—90° и массовом соотношении воды к 1,3-дихлор-2-бутену 1÷6,5 к 1. Определены оптимальные условия получения 3-хлор-2-бутен-1-ола с максимальным выходом.

Рис. 4, библиографические ссылки 3.

Известно [1], что взаимодействие 1,3-дихлор-2-бутена (дихлорбутена) с 16% водной суспензией гидроокиси кальция при 95° за 5—6 ч приводит к образованию 3-хлор-2-бутен-1-ола (хлорбутенола) с 68—75% выходом. Показано также [2, 3], что в присутствии 4—4,5% водного раствора углекислого натрия при 80° за 3 ч из дихлорбутена с 63—69% выходом образуется хлорбутенол. Работы [1—3] выполнены с целью получения ацетиленовых спиртов и не содержат сведений о изомерах хлорбутенола и кинетике процесса гидролиза.

Цель настоящей работы—осуществление гидролиза дихлорбутена водой в отсутствие оснований, изучение кинетики процесса и выбор оптимальных условий получения хлорбутенола с максимальным выходом.

Экспериментальная часть

Гидролиз дихлорбутена. Процесс осуществляли в колбе при интенсивном перемешивании дихлорбутена и воды при постоянной температуре. Изменения концентраций компонентов в реакционной смеси определяли методом ГЖХ анализа через каждые 15 мин на основании информации цифрового автоматического интегратора с учетом абсолютных калибровочных коэффициентов. Сорбент—дихром—II (с размерами зерен 0,16—0,25 мм) с нанесенными неподвижными фазами ПЭГА 0,9% и твин-65 0,35%. Использован детектор по теплопроводности. Температура термостата колонок 90°. Газ-носитель—гелий (52 см³/мин).

Конверсию дихлорбутена в момент отбора пробы вычисляли по формуле:

$$X = (K_B C_B + K_C C_C) / (K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C) \quad (1)$$

где C_A , C_B , C_C —концентрационные доли дихлорбутена, хлорбутенола и простого эфира хлорбутенола; K_A , K_B , K_C —постоянные, учитывающие молекулярные массы и стехиометрические коэффициенты реакции, равные 20,77; 24,37; 26,62, соответственно. Выход хлорбутенола вы-

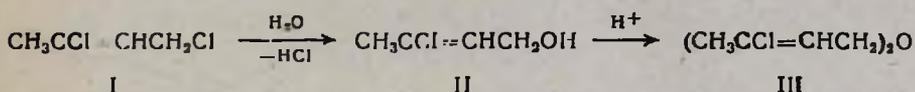
числен заменой числителя формулы (1) произведением $K_{вСв}$. Селективность образования хлорбутенола рассчитана по формуле:

$$\Phi = K_{вСв} / (K_{вСв} + K_{сСс}) \quad (2)$$

Для точности расчетов учтены количества взятых проб из реакционной смеси.

Результаты и их обсуждение

Для изучения процесса получения хлорбутенола предварительными опытами определены гидродинамические параметры, обеспечивающие протекание гидролиза в кинетической или близкой к ней области. Образование хлорбутенола и соответствующего эфира представляется по схеме:



Согласно ГЖХ анализу, соединение II образуется в виде двух изомеров из соответствующих изомеров I. На рис. 1 представлены зависимости расходования изомеров I, а также образования изомеров II и эфира III в ходе гидролиза при 80° и массовом соотношении воды к I, равном 4:1. Как видно из рис. 1, соединение III в первую очередь образуется за счет расходования транс-II.

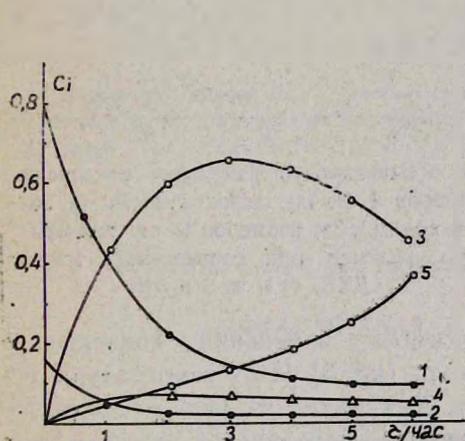


Рис. 1. Зависимость изменения концентраций компонентов реакции гидролиза 1,3-дихлор-2-бутена при 80° и соотношении вода:ДХБ, равной 4:1: 1 — транс-I, 2 — cis-I, 3 — транс-II, 4 — cis-II, 5 — эфир-III.

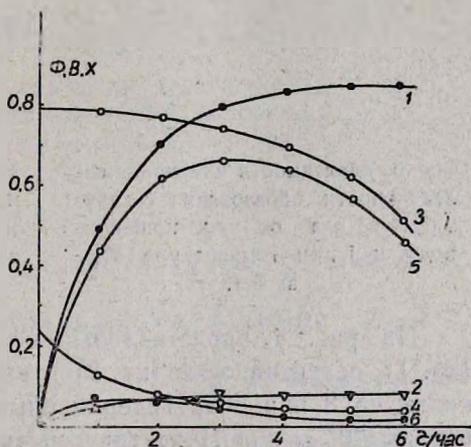


Рис. 2. Зависимость изменения конверсии I (X), выхода (В) и селективности (Ф) II в ходе реакции при 80° и соотношении воды: ДХБ, 4:1: 1 — конверсия транс-I, 2 — селективность транс-II, 4 — выход транс-II, 2 — конверсия cis-I, 3 — селективность cis-II, 5 — выход cis-II.

На рис. 2 представлены зависимости изменения конверсии изомеров II (кр. 1 и 2), выходы и селективности cis-II (кр. 4 и 6) и транс-II (кр. 3 и 5) в ходе гидролиза I при температуре 80° и соотношении воды к II—4:1. Как видно из рис. 2, выход транс-II дости-

гает своего максимума через 3 ч, а выход дис-II несколько раньше— между 1 и 2 ч. Конверсия как транс-, так и цис- изомеров II после 3 ч реакции практически не изменяется. А селективность транс- ч цис- II после 3 ч начинает резко падать. В момент времени $t=3$ ч скорость образования транс-II приблизительно в 2,1 раза больше скорости образования цис-II.

На рис. 3 представлена зависимость изменения селективности образования II от соотношения воды к I за 3 ч при 80° . Как видно из рис. 3, после увеличения соотношения воды к II более чем 4:1 селективность образования II практически не изменяется. Это можно объяснить низкой концентрацией хлористого водорода в воде, заметно не влияющей на скорость образования III. Такое соотношение реагентов при получении II принято за оптимальное.

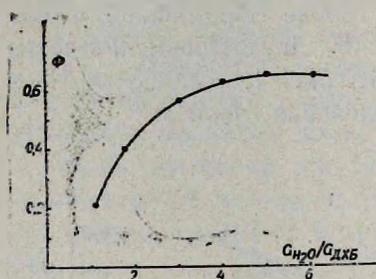


Рис. 3. Зависимость изменения селективности образования 3-хлор-2-бутен-1-ола от соотношения воды к I при температуре 80° , за 3 ч.

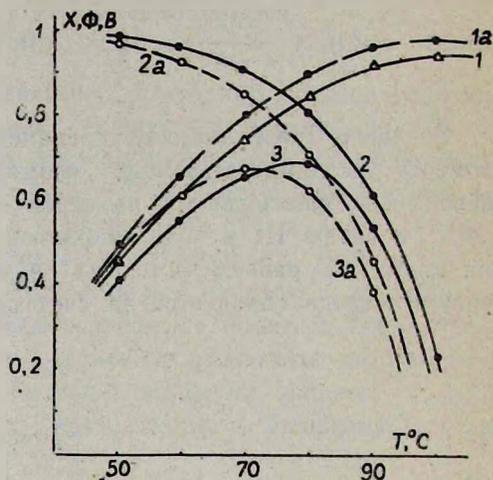


Рис. 4. Зависимость изменения конверсии изомеров I (1, 1a), селективности (2, 2a) и выхода (3, 3a) изомеров II от температуры реакции при соотношении вода : ДХБ, 4:1, за 3 и 5 ч.

На рис. 4 представлены зависимости изменения конверсии I (кр. 1), селективности (кр. 2) и выхода (кр. 3) II от температуры реакции за 3 и 5 ч проведения опыта. Как видно из рис. 4, до температуры 70° выход II не удается увеличить из-за низкой скорости гидролиза I. В температурном интервале $80-95^\circ$ выход II резко уменьшается из-за снижения селективности II. При этом общая конверсия I за 3 ч достигает 87,1, а за 5 ч—90,7%. Увеличение продолжительности реакции до 5 ч (пунктирные кривые) приводит к увеличению конверсии I (кр. 1a), но из-за снижения селективности II (кр. 2a) его выход при 70° составляет всего 62,9%. Максимальный выход II (71,1%), согласно рис. 4, получается при 80° за 3 ч.

Таким образом, проведенное исследование позволяет выбрать оптимальные условия процесса получения 3-хлор-2-бутен-1-ола с выходом, практически близким к таковому в известных способах с применением оснований.

1,3-ԴԻՔԼՈՐ-2-ԲՈՒՏԵՆԻ ՋՐՈՎ ՀԻԴՐՈԼԻԶՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ
ԵՎ 3-ՔԼՈՐ-2-ԲՈՒՏԵՆ-1-ՈՒԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՕՊՏԻՄԱԼ
ՊԱՑՄԱՆՆԵՐԻ ԸՆՏՐՈՒՄԸ

Յ. Խ. ՍԵԳՅԱՆ, Չ. Չ. ԶԱՆԻԿՅԱՆ, Գ. Պ. ՄԱՑՈՅԱՆ Լ Կ. Մ. ՔԱԼՄԱՋՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 1,3-դիքլոր-2-բուտենի ջրով հիդրոլիզման ռեակցիան 60—90° ջերմաստիճանների միջակայքում, ջրի և դիքլորբուտենի 1÷6,5:1 մասսաներով հարաբերության դեպքում: Քանակական քրոմատոգրաֆիկ անալիզի եղանակով որոշված են ռեակցիայի բաղադրիչների փոփոխման արագությունները: Գտնված են օպտիմալ պայմաններ, երբ ապահովվում է 3-քլոր-2-բուտեն-1-ոլի ստացման առավելագույն ելքը:

KINETIC STUDIES OF 1,3-DICHLORO-2-BUTENE HYDROLYSIS
AND OPTIMAL CONDITIONS FOR 3-CHLORO-2-BUTENE-1-OL
PREPARATION

F. Kh. SNGRIAN, H. H. JANIKIAN, G. P. MATSOYAN and K. Tz. TAHMAZIAN

The hydrolysis of 1,3-dichloro-2-butene of 60—90° and at 1÷6,5:1 weight ratio of dichlorobutene to water has been studied. The rates of compounds changes during the reaction process have been determined by GLC analysis method. The optimal conditions for 3-chloro-2-butene-1-ol preparation with maximum yields have been found.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Мкрян М., Бабян В. О., Папаян Н. А. — Изв. АН АрмССР, 1947, т. 5, № 1, с. 17.
2. Hatch L. F., Ballin G. — Am. Chem. Soc., 1949, v. 71, p. 1039.
3. Hatch L. F., Hudson P. S. — Am. Chem. Soc., 1950, 4. 72, p. 25 5

Армянский химический журнал., т. 43, № 10, стр. 635—639 (1990 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.49+546.776+546.786

КОМПЛЕКСОНАТЫ МОЛИБДЕНА (VI) И ВОЛЬФРАМА (VI)

I. РАЗНОЯДЕРНЫЕ НИТРИЛОТРИАЦЕТАТЫ Mo^{VI} И W^{VI}
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Н. В. АСАТРЯН, З. Ш. МГОЯН, Е. О. ДОБРИКОВА и Ж. Х. ГЮЛЬБЕКЯН

Армянский филиал ВНИИ ИРЕА «Реахром», Ереван
Научно-производственное объединение ИРЕА, Москва

Поступило 14 XII 1987

Методами ИК и электронной спектроскопии и рН-метрического титрования исследованы реакции взаимодействия нитрилотриацетатов молибдена (VI) и вольфрама (VI) с нитрилотриацетатами меди (II) и никеля (II). Установлено образование в

635.

