

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 531.3.542.943.7:547.313.2

КИНЕТИКА ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ
1,4-ДИХЛОР-2-БУТЕНА КИСЛОРОДОМ

В. А. МАРДОЯН, Л. А. ТАВАДЯН, Г. С. ГРИГОРЯН, А. И. ТАМОЕВА,
В. А. КОСТАНДЯН, А. Ц. МАЛХАСЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван
Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 28 I 1988

Изучены кинетические закономерности жидкофазного окисления 1,4-дихлор-2-бутена кислородом в интервале температур 343—403 К. Установлена цепная радикальная природа протекания этой реакции. Определены кинетические параметры для начальной стадии реакции. Предложена схема реакций развития цепей при окислении 1,4-дихлор-2-бутена.

Рис. 5, табл. 2, библиографические ссылки 6.

Промышленный способ получения хлоропрена из бутадиена включает в себя стадию изомеризации 1,4-дихлор-2-бутена (1,4-ДХБ) в 3,4-дихлор-1-бутен (3,4-ДХБ), которая сопровождается образованием большого количества побочных продуктов. Одной из причин образования этих продуктов является окисление дихлорбутенов молекулярным кислородом. В предыдущем сообщении приведены данные по жидкофазному окислению 1,4-ДХБ кислородом и идентификации основных продуктов реакции [1]. Было установлено главное направление протекания реакции: эпексидирование 1,4-ДХБ пероксирадикалом с дальнейшими превращениями 1,4-дихлор-2,3-эпоксибутана. С целью более подробного описания процесса в настоящей работе изучены основные кинетические закономерности жидкофазного окисления 1,4-ДХБ кислородом.

С учетом данных работ [1, 2] было предположено, что окисление 1,4-ДХБ относится к цепным свободно-радикальным реакциям и может быть описано с использованием известных кинетических моделей [3].

Кинетику окисления 1,4-ДХБ изучали на газометрической установке, описанной в работе [3]. Скорость реакции (W_0) определяли по поглощению кислорода (волюмометрически и манометрически), по расходу 1,4-ДХБ или по накоплению продуктов окисления—методом газожидкостной хроматографии [1].

$$W_0 = \frac{\Delta O_2}{V \cdot t} \text{ (моль/л} \cdot \text{с)}, \quad (1)$$

где ΔO_2 — количество поглощенного кислорода, моль; V — объем реакционной жидкости, л; t — время измерения, с.

Предварительными опытами при разных скоростях перемешивания жидкости и при разных парциальных давлениях кислорода (P_{O_2})

[3] были найдены условия протекания реакции в кинетической области ($P_{O_2} \geq 500$ торр, скорость ≥ 2000 об/мин).

В качестве растворителя использовали 1,4-дихлорбензол, инертный в условиях окисления и имеющий температуру кипения (447,5 К), близкую к температуре кипения 1,4-ДХБ (428 К). Использование 1,4-дихлорбензола позволяет уменьшить влияние растворителя на P_{O_2} в процессе окисления, наблюдаемое в случае легкокипящих растворителей—бензола и хлорбензола.

Скорость инициирования цепи (W_i) в ходе реакции окисления определяли методом ингибиторов [3], причем ингибитор вводили в начальном периоде уже начавшейся реакции (10—20 с), измерение скорости реакции выполняли в течение первых 20 мик при небольшой глубине превращения (до 10—15% от взятого 1,4-ДХБ).

Использовались такие концентрации ингибиторов, при которых все образующиеся радикалы погибают на молекулах ингибитора и наблюдается линейная зависимость величины периода индукции реакции (τ) от концентрации ингибитора ($[InH]$). Скорость инициирования вычисляли по уравнению (2):

$$W_i = f \frac{[InH]}{\tau} \quad (\text{моль/л} \cdot \text{с}), \quad (2)$$

где f — стехиометрический коэффициент ингибирования, принимаемый в расчетах для фентиазина и гидрохинона $\cong 2$ [3].

Экспериментально установлено, что скорость окисления 1,4-ДХБ возрастает при проведении реакции в присутствии инициаторов радикальных реакций—азобисизобутиронитрила (АИБН), гидропероксида кумола (ГПК) и солей переходных металлов—меди и кобальта (табл. 1).

Таблица 1'

Скорость реакции окисления 1,4-ДХБ кислородом
(концентрация 1,4-ДХБ 9,3 моль/л, $P_{O_2} = 66$ торр, 20 мин)

Температура, К	Скорость окисления $\cdot 10^4$ моль/л $^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$				
	без катализатора	Cu_2Cl_2 ($9 \cdot 10^{-4}$ моль/л)	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ($9 \cdot 10^{-4}$ моль/л)	АИБН, $6,1 \cdot 10^{-2}$ моль/л	ГПК, $6,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л
343	$0,5 \pm 0,03$	$0,9 \pm 0,04$	$1,0 \pm 0,05$	$5,1 \pm 0,03$	$2,1 \pm 0,1$
363	$2,3 \pm 0,1$	$2,9 \pm 0,14$	$3,2 \pm 0,15$	$6,9 \pm 0,35$	$5,9 \pm 0,3$
393	$8,8 \pm 0,4$	$10,1 \pm 0,5$	$10,7 \pm 0,5$	$9,8 \pm 0,5$	$9,8 \pm 0,5$

Примечание: при использовании солей железа реакционная смесь осмолется [4].

При добавлении к 1,4-ДХБ до начала окисления или по ходу реакции ингибиторов радикальных реакций, таких, как трет-бутилпирокатехин и гидрохинон, наблюдалась полная остановка реакции. Отсюда можно прийти к выводу, что реакция окисления 1,4-ДХБ кислородом в жидкой фазе действительно имеет цепную свободно-радикальную природу. Этот вывод дополнительно подтверждается зависимостью скорости окисления от концентрации 1,4-ДХБ в области

0,93—9,3 моль/л (рис. 1) и отсутствием такой зависимости от P_{O_2} (в кинетических условиях) [3].

В кинетической области протекания реакции начальная скорость окисления подчиняется аррениусовской зависимости в координатах $\lg W_0$ от $\frac{1}{T}$.

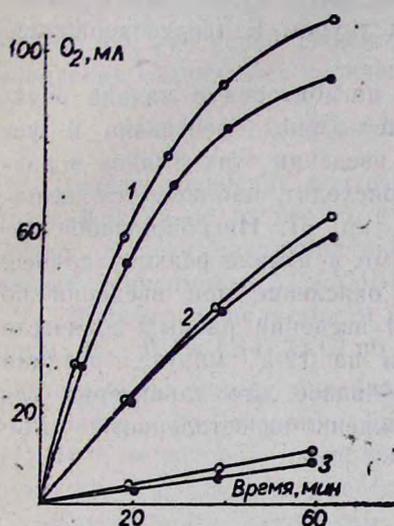


Рис. 1. Кинетические кривые окисления 1,4-ДХБ при различных концентрациях, 393 К (моль/л): 1) 9,3; 2) 4,6; 3) 0,9. (○) поглощение кислорода, (●) расход 1,4-ДХБ.

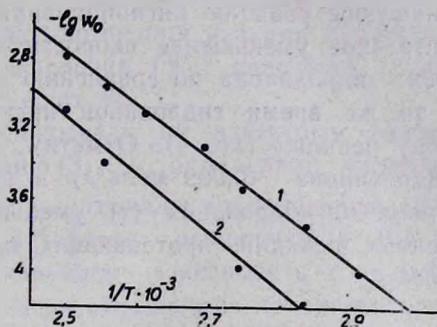


Рис. 2. Зависимость $\lg W$ от $1/T$ (393 К, $P_{O_2} = 600$ торр). [1,4 ДХБ]: 1) 9,3 моль/л; 2) 4,6 моль/л.

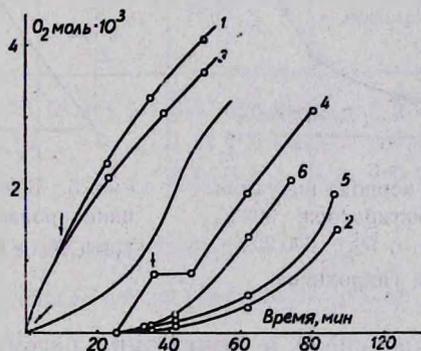


Рис. 3. Влияние ингибиторов на реакцию окисления 1,4-ДХБ кислородом, 393 К, [1,4-ДХБ] = 9,3 моль/л, $P_{O_2} = 600$ торр: 1) без ингибитора, 2) [фентиазин] = 0,0058 моль/л в начале реакции, 3) [фентиазин] = 0,0058 моль/л на 12 минуте протекания реакции, 4) [гидрохинон] = 0,009 моль/л в начале и на 12 минуте протекания реакции, 5) [фенил-β-нафтиламин] = 0,0053 моль/л, 6) [тиурам E] = 0,02 моль/л.

Из этой зависимости (рис. 2) вычислены значения эффективной энергии активации ($E_{эфф.}$): 58,1 кДж/моль для концентрации 1,4-ДХБ

9,3 моль/л и 61,9 кДж/моль для концентрации 4,6 моль/л. Полученные значения величины $E_{\text{эфф.}}$ близки к соответствующим значениям как для олефиновых углеводородов, так и хлорвиниловых соединений [4].

Действие ингибиторов различных классов на окисление 1,4-ДХБ имеет свои характерные особенности. Для сравнения взяты ингибиторы фентиазин, фенил- β -нафтиламин (из ряда ароматических аминов), гидрохинон (фенольного типа) и тиурам Е (серусодержащее соединение) (рис. 3).

Как видно из рис. 3, при введении ингибиторов в начале реакции наиболее эффективны ароматические амины—фентиазин и фенил- β -нафтиламин (кр. 2,5). Однако при введении этих аминов в развившуюся реакцию ингибирования не происходит, наблюдается незначительное уменьшение скорости (рис. 3, кр. 3). Ингибирующий эффект гидрохинона по сравнению с аминами в начале реакции слабее, в то же время гидрохинон ингибирует окисление при введении по ходу реакции (кр. 4). Отметим, что при введении равных количеств гидрохинона (0,009 моль/л) в начале и на 12-й минуте реакции время ингибирования (τ) уменьшается \sim вдвое, что характерно для целых реакций, протекающих по вырожденно-разветвленному механизму.

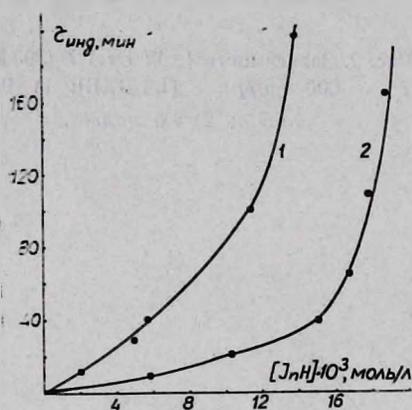


Рис. 4. Зависимость периода индукции от концентрации ингибитора, 393 К, [1,4-ДХБ] = 9,3 моль/л, P_{O_2} 610 мм.рт.ст.
1) фентиазин, 2) гидрохинон

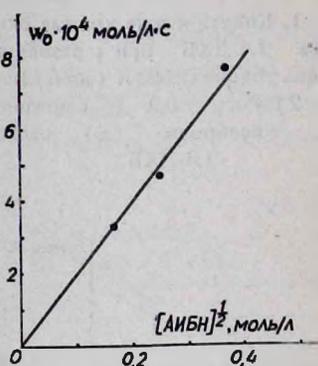


Рис. 5. Зависимость скорости инициированного окисления 1,4-ДХБ от $[AIBN]^{1/2}$ при 43 К, P_{O_2} = 620 торр.

На примере гидрохинона и фентиазина рассмотрены зависимости периода торможения от концентрации ингибитора (рис. 4). Как видно из рис. 4, при ингибировании окисления 1,4-ДХБ фентиазином в интервале концентраций от $1 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л и гидрохиноном от $1 \cdot 10^{-4}$ до $1,5 \cdot 10^{-2}$ с хорошей точностью наблюдается линейная зависимость τ от концентрации ингибитора. Выше верхней границы указанного интервала кривые зависимости τ от $[InH]$ резко меняются. Так, увеличение концентрации ингибитора на 20% приводит к примерно двукратному росту индукционного периода, т. е. наблюдаются

критические явления, характерные для цепных вырожденно-разветвлённых свободно-радикальных реакций [3], к которым, по-видимому, относится и реакция окисления 1,4-ДХБ кислородом в жидкой фазе.

Были определены также количественные кинетические параметры цепной реакции—скорость инициирования, длина цепи, параметр окисляемости (a) и др.

При достаточно высоких значениях длины цепи и при квадратичном обрыве цепей скорость цепной свободно-радикальной реакции окисления подчиняется уравнению:

$$W_0 = a [1,4\text{-ДХБ}] \sqrt{W_i} \quad (3)$$

Данное уравнение подтверждается экспериментальными результатами. Как видно из рис. 5, в условиях протекания реакции в кинетической области начальная скорость окисления (W_0) находится в линейной зависимости от $[AI\text{БН}]^{1/2}$, т. е. от W_i .

Параметр окисляемости (a) рассчитывали по известным значениям W_0 , W_i и $[1,4\text{-ДХБ}]$ по уравнению (3). W_i определяли экспериментально по методу ингибиторов и рассчитывали по уравнению (2). Ингибитор (фентиазин) брали в интервале концентраций $(0,5—11) \cdot 10^{-3}$, в котором выполняется линейная зависимость τ от $\ln I$ (рис. 3), т. е. когда все реакционные цепи обрываются на ингибиторе.

Кинетические параметры реакции окисления 1,4-ДХБ кислородом приведены в табл. 2.

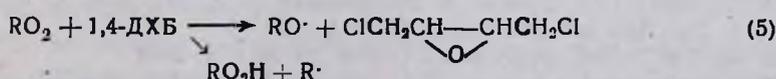
Таблица 2
Кинетические параметры начальной стадии окисления 1,4-ДХБ.
Концентрация 9,3 моль/л кинетические условия

Температура, К	$[I\text{пН}] \cdot 10^3$, моль·л ⁻¹	τ , с	$W_0 \cdot 10^4$, моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	$E_{\text{эфф}}$, кДж·моль ⁻¹	$W_i \cdot 10^6$, моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	$a \cdot 10^3$, л·моль ⁻¹ ·с ^{1/2}	E_a , кДж·моль ⁻¹	Пред-эсп. фактор A_a
343	1,2	5060	$0,9 \pm 0,05$	$58,1 \pm 3,7$	$0,47 \pm 0,03$	$1,54 \pm 0,08$	$2,34 \pm 1,2$	$57 \pm 3,0$
363	1,2	1560	$2,33 \pm 0,15$		$1,17 \pm 0,16$	$2,39 \pm 0,1$		
393	5,8	2400	$8,8 \pm 0,4$		$4,8 \pm 0,3$	$4,3 \pm 0,2$		

Из отношения W_0 к W_i длина цепи ≈ 200 .

Величины E_a и A_a определяли на зависимости $\lg a$ от $\frac{1}{T}$.

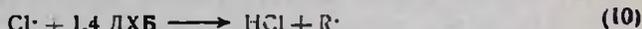
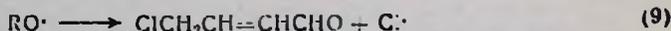
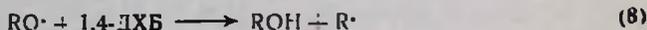
Развитие цепей окисления 1,4-ДХБ можно представить совокупностью следующих реакций, характерных для жидкофазного окисления олефинов [3]:



Реакция пероксильного радикала с 1,4-ДХБ протекает по двум каналам с образованием эпоксида и гидропероксида, наблюдаемых в продуктах реакции [1, 6]. При этом образующийся на стадии (6) гидропероксид, возможно, ответственен за вырожденное разветвление цепей по реакции:



Радикал $RO\cdot$, образующийся на стадии (5), может участвовать в продолжении цепи путем реакций отрыва атома водорода или β -распада.



При больших глубинах превращения 1,4-ДХБ образующиеся на стадиях (5)–(9) молекулярные продукты, по-видимому, также вовлекаются в цепную реакцию.

1,4-ԴԻՔԼՈՐ-2-ՐՈՒՏԵՆԻ ՔՔՎԱՄՆՈՎ ՀԵՂՈՒԿԱՅԱԶ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Վ. Ա. ՄԱՐԴՈՅԱՆ Լ. Ա. ԲԱՎԱԴՅԱՆ, Գ. Ս. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Ի. ՏԱՄՈՅՎԱ, Վ. Ա. ԿՈՍՏԱՆԴՅԱՆ, Ա. Յ. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ և Գ. Բ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված են 1,4-դիքլոր-2-բուտենի թթվածնի հեղուկաֆազ օքսիդացման կինետիկական օրինաչափությունները 343–403 Կ շերմաստիճանների միջակայքում: Հաստատված է այդ նեակցիայի ընթացքի շղթայական ազդեցության բնույթը: Որոշված են նեակցիայի սկզբնական փուլի կինետիկական պարամետրերը, առաջարկված է 1,4-դիքլոր-2-բուտենի օքսիդացման շղթաների զարգացման նեակցիաների սխեմա:

THE KINETICS OF LIQUID-PHASE OXIDATION OF 1,4-DICHLORO-2-BUTENE BY OXYGEN

V. A. MARDOYAN, L. A. TAVADIAN, G. S. GRIGORIAN, A. I. TAMOYEVA, V. A. KOSTANDIAN, A. Ts. MALKHASSIAN and G. T. MARTIROSIAN

The kinetic regularities of liquid-phase oxidation of 1,4-dichloro-2-butene by oxygen over 343–403 K temperature range have been studied. Chain-radical nature of the reaction has been claimed. The kinetic parameters of the initial stage of the reaction has been determined. The kinetic scheme of chains development at 1,4-dichloro-2-butene oxidation has been suggested.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Գրիգորյան Գ. Ս., Тамоева Ա. Ի., Товմասյան Վ. Ս., Малхасյան Ա. Շ., Мартиросяն Գ. Թ. — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 1, с. 29.
2. Brill W. F. — J. Org. Chem., 1961, v. 26, № 8, p. 2969.
3. Эмчурель Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. — Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., Наука, 1965, 375 с.

4. Асатрян Э. М., Киракосян В. О., Агоян В. Э., Смирнов В. В., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 4, с. 244.
5. Теория и практика жидкофазного окисления/под ред. Н. М. Эмануэля. М., Наука, 1974, с. 86.
6. Григорян Г. С., Товмасын В. С., Сафарян Л. Н., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т.—Тезисы докладов Всесоюзной конференции по молекулярным перегруппировкам, Изд. АН АрмССР, Ереван, 1985, с. 36.

Армянский химический журнал, т. 4С, № 3, стр. 151—155 (1990 г.)

УДК 547.128+546.55

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАСПАДА ГИДРОПЕРОКСИДА КУМОЛА В АМИДАХ В ПРИСУТСТВИИ АМИНОСОЕДИНЕНИЙ

Е. Я. ВАРТАНЯН, Б. А. ОДАБАШЯН и С. К. ГРИГОРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 3 II 1988

Методом газожидкостной хроматографии изучена реакция разложения гидропероксида кумола в присутствии аминсоединений в амидах. Установлено, что в присутствии моноэтаноламина при равных концентрациях реагентов можно следить за кинетикой каталитического разложения ГПК и накопления конечного продукта—диметилфенилкарбинола. В случае других использованных аминсоединений имеется возможность количественного определения конечных продуктов, а также открывается перспектива для разработки хроматографического метода анализа гидропероксидов в растворах, в частности, в амидах.

Рис. 2, табл. 2, библиографические ссылки 4.

Применение метода газожидкостной хроматографии перспективно для исследования кинетики разложения органических перекисных соединений. Ранее [1, 2] были изучены некоторые аспекты и возможности исследования разложения ГПК газохроматографическим методом:

Целью настоящей работы является исследование кинетики разложения ГПК в амидах в присутствии аминсоединений газохроматографическим методом.

Исследования проводились на приборе «Хром-4» со стеклянной колонкой 1500×4 мм, заполненной 5% SE-30 на хроматоне, расход гелия—газа-носителя 60 мл/мин, расход водорода в пламенно-ионизационном детекторе 45 мл/мин, расход воздуха 450 мл/мин, температуры колонки и дозатора соответственно 70 и 80°. Согласно известному методу [3], введение пробы производилось непосредственно в колонку, где не происходит разложения гидропероксида кумола (ГПК) под воздействием металла дозатора [1], и ГПК, практически не разлагаясь, выходит из колонки.

В качестве модельных реакций были взяты изученные нами ранее [4] реакции каталитического распада ГПК в диметилформамиде (ДМФ) в присутствии моно- и триэтаноламина (МЭолА, ТЭолА), а также пиперидина (ППД) и триэтиламина (ТЭА). Амины осложняют