

## ИЗОМЕРИЗАЦИЯ 1,4-ДИХЛОРБУТЕНА-2 В 3,4-ДИХЛОРБУТЕН-1 В ПРИСУТСТВИИ ИНГИБИТОРОВ РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Г. С. ГРИГОРЯН, А. И. ТАМОЕВА, А. Ц. МАЛХАСЯН,  
Г. Т. МАРТИРОСЯН и Л. В. АКОПЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 5 X 1989

Изучено влияние ингибиторов цепных радикальных реакций на катализируемую солями меди изомеризацию 1,4-дихлорбутена-2 в 3,4-дихлорбутен-1. Показано, что ингибиторы подавляют окисление и другие побочные реакции в процессе изомеризации, с другой стороны, они дезактивируют катализатор изомеризации. Разработаны трехкомпонентные системы, включающие катализатор, активатор изомеризации и ингибитор окисления, в которых ингибитор предохраняет катализатор и активатор от окисления, а активатор предотвращает дезактивацию катализатора ингибитором.

Рис. 1, табл. 3, библ. ссылок. 9.

Известно, что присутствие кислорода в процессе каталитической изомеризации 1,4-дихлорбутена-2 (1,4-ДХБ) в 3,4-дихлорбутен-1 (3,4-ДХБ) ингибирует основную реакцию [1—3] и увеличивает выход побочных продуктов [1, 2, 4]. Использование ингибиторов радикальных реакций при изомеризации обычно не рекомендуется, т. к. они подавляют реакцию изомеризации [4]. В связи с этим с целью уменьшения количества отходов в процессе изомеризации в настоящей работе предпринята попытка найти условия применения ингибиторов радикальных реакций без ущерба для основной реакции (табл. 1).

Из данных, приведенных в табл. 1 и на рисунке, видно, что кривые зависимости степени превращения 1,4-ДХБ от содержания ингибиторов I, II, IV, V проходят через максимум в области 0,01—0,12 вес. %.

Подобный ход кривых обычно наблюдается при использовании активаторов электронодонорного типа [5], которые, вероятно, облегчают диссоциацию связи  $Cu-CI$  в молекуле катализатора. Влияние ингибитора III (по характеру кривой) при концентрациях ниже 0,08% напоминает действие электронодонорного комплексообразователя, а при концентрациях выше 0,08% — эффект апротонных диполярных соединений [6, 7], ускоряющих изомеризацию, вероятно, путем дополнительной поляризации связи  $C-CI$  в молекуле дихлорбутена.

При свободном доступе кислорода и в присутствии ингибиторов (на тот период времени, пока ингибируется реакция окисления) нормальное течение реакции изомеризации восстанавливается (рис., табл. 1). По характеру влияния соединений I—VI на реакции изомеризации и окисления вещества I—IV можно отнести к группе сильных ингибиторов окисления и слабых активаторов изомеризации, а вещества V и VI — к группе слабых ингибиторов и сильных активаторов.

Таблица 1'

Каталитическая изомеризация 1,4-ДХБ в 3,4-ДХБ в присутствии кислорода  
и ингибиторов окисления (120°, 1 ч [Cu] = 0,5 г/г,  $P_{O_2} = 660$  торр)

Ингибитор окисления	Концентрация ингибитора, вес. %	Время ингибирования окисления, мин	Образование 3,4-ДХБ, %/ч
Тюдифениламин (I)	—	—	7,6
	—	0,3	0,5
	0,01	0,3	7,6
	0,02	2,0	7,8
	0,06	1,0	1,2
	0,1	40	9,0
	0,2	10	8,1
	1,0	>24*	7,9
	2,0	>24**	7,5
Фенил- $\alpha$ -нафтиламин (II)	0,01	0,3	10,3
	0,02	2,5	11,6
	0,06	21	10,4
	0,1	46	9,7
	0,2	120	8,3
	1,0	>24**	7,8
	3,0	>24**	7,6
Нитрозодифениламин (III)	0,022	0,3	10,3
	0,01	0,3	8,1
	0,02	0,2	7,7
	0,06	22	6,1
	0,1	48	5,4
	0,2	105	7,0
	1,0	>24**	9,1
	3,0	>24**	12,8
Трет-бутилпирокатехин (IV)	0,01	0,4	8,1
	0,02	2,5	8,8
	0,05	19	10,6
	0,1	42	10,1
	0,2	96	7,4
	1,0	>24**	2,3
	3,0	>24**	2,0
Тетраэтилатиурамдисульфид (V)	0,02	0,3	14,8
	0,07	0,1	18,3
	0,1	2	20,5
	0,2	6	12,3
	0,5	65	3,1
	1,0	110	2,3
3,0	6,5**	2,0	
Триэтиламин (VI) (активатор изомеризации)	0,03	0,3	11,0
	0,08	0,5	19,3
	0,2	4,5	7,6
	1,0	90	1,8
	2,0	5,0**	1,6

Примечание: \* опыты в инертной атмосфере азота,  
\*\* время ингибирования, ч.

В табл. 2 приведены данные по изомеризации дихлорбутенов с использованием трехкомпонентной системы катализатор+активатор+ингибитор, где соединения V и VI выполняют роль активаторов, а I—IV—ингибиторов. Найдены оптимальные соотношения компонентов.

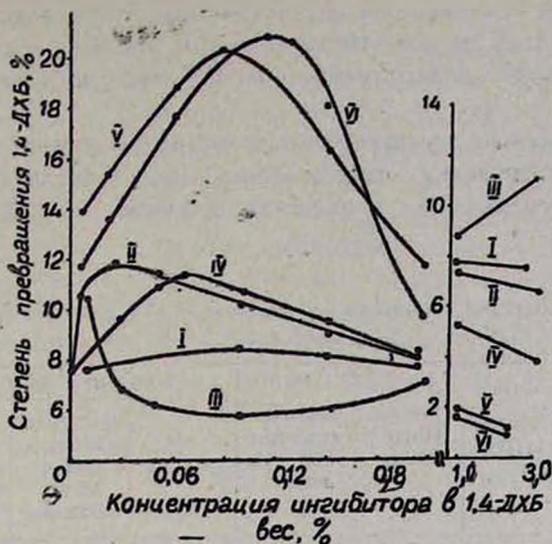


Рис. Зависимость концентрации превращения 1,4-ДХБ от концентрации ингибитора I-V и активатора VI (120°; [Cu]=0.05%, 1 ч.

Таблица 2

Каталитическая изомеризация 1,4-ДХБ в 3,4-ДХБ в присутствии активаторов изомеризации, кислорода и ингибиторов окисления (120°, [Cu]=0.05 вес.%, 1 ч, P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 650 торр)

Активатор изомеризации	Количество активатора, вес. %	Ингибитор окисления	Количество ингибитора, вес. %	Время ингибирования окисления, мин	Образование 3,4-ДХБ, %/ч
VI	0,05*	—	—	—	14,5 ± 2,0
	0,08*	—	—	—	19,4 ± 2,0
	0,15*	—	—	—	15,0 ± 2,0
	0,08	I	0,1	68	21,4
	0,08	I	0,2	180	21,0
	0,08	I	0,5	480	20,1
	0,08	I	1,0	>24**	17,6
	0,08	I	3,0	>24**	16,0
	0,01	I	0,2	105	11,8
	0,03	I	0,2	110	16,9
	1,5	I	0,2	150	6,7
	2,0	I	0,2	240	3,9
	0,08	I	0,2	170	20,4
	0,08	III	0,2	204	17,8
	0,08	IV	0,2	240	20,7
	0,08	IV	0,2	67	6,4
0,08	альдоль-α-нафтиламин	0,2	270	18,7	
0,08	фенил-β-нафтиламин	0,2	160	20,0	
0,08	гидрохинон	0,2	45	16,9	
V	0,08	II	0,2	182	21,1
	0,08	III	0,2	210	19,2
	0,08	IV	0,2	220	20,2
	0,08	альдоль-α-нафтиламин	0,2	250	19,0

Примечание: \* опыты в инертной атмосфере азота, \*\* время ингибирования, ч.

каталитической системы, когда ингибиторы I—IV защищают катализатор и активатор от окисления (0,2—1,0 вес. %), а активаторы V и VI предотвращают дезактивацию ионов меди ингибиторами (0,03—0,08 вес. %).

При проведении изомеризации в инертной атмосфере с использованием каталитических систем соль меди + активатор + ингибитор наблюдается уменьшение количества побочных продуктов изомеризации (табл. 3).

Таблица 3

Каталитическая изомеризация 1,4-ДХБ в 3,4-ДХБ в инертной атмосфере  
(120°, 1 ч, [Cu]=0,65 вес. %;  $P_{O_2} < 1$  торр)

Активатор	Количество активатора, вес. %	Ингибитор	Количество ингибитора, вес. %	Продукты реакции, вес. %/ч			
				3,4-ДХБ	продукты деструкции и легкокипящие	высокипящие продукты побочных реакций	смолы
VI	0,03	—	—	19,6	0,8	0,5	1,3
	0,04	—	—	20,1	0,7	0,4	1,3
	0,03	I	0,02	20,1	0,3	0,2	0,4
	0,03	I	0,2	18,0	0,2	0,1	0,3
	0,03	I	0,3	16,6	0,2	0,1	0,2
	0,05	I	0,02	17,2	0,4	0,3	0,5
	0,08	I	0,02	21,0	0,3	0,2	0,3
	0,1	I	0,02	17,2	0,2	0,2	0,3
	0,03	II	0,02	18,2	0,3	0,2	0,3
	0,03	III	0,02	17,6	0,4	0,3	0,5
	0,03	IV	0,02	19,4	0,3	0,2	0,3
	V	0,03	IV	0,02	19,8	0,3	0,2
0,08		II	0,02	20,3	0,2	0,2	0,3
бензонитрил	0,08	I	0,02	17,9	0,4	0,2	0,4

Разработанная трехкомпонентная каталитическая система изомеризации дихлорбутенов позволяет существенно тормозить побочные реакции и уменьшить количество побочных продуктов и отходов. Более того, каталитическая система допускает проведение изомеризации в присутствии кислорода воздуха, что может существенно упростить технологию в производственных условиях.

#### Экспериментальная часть

Для ГЖХ использовали хроматограф «ЛХМ-8МД» с колонками 2000×3 мм с пламенно-ионизационным детектором; 5% фазы SE на «Chromosorb-W», газ-носитель—гелий, 30 мл/мин, температура колонок 60—200°. Количественный анализ реакционных смесей выполняли по методу внутренней стандартизации.

Кислород предварительно сушили при помощи склянки Тищенко конц. серной кислотой и колонки с безводным  $CaCl_2$ . Для газометрических измерений использовали манометрическую систему [9]. 1,4-ДХБ—промежуточный продукт производства хлоропрена НПО «Наирит»—очищали ректификацией при 68—69°/40 торр. Содержание основного вещества 99,2%, основная примесь—3,4-ДХБ (0,4%).

1. *Изомеризация 1,4-ДХБ в 3,4-ДХБ в инертной среде.* В термостатируемую колбу (120°), снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, под азотом помещают 62,5 г (0,5 моля) 1,4-ДХБ, добавляют нафтенат меди (II) (0,625 г 5% раствора в уайт-спирите) и перемешивают реакционную смесь в течение 1 ч. Отгоняющиеся из ректификационной колонки легколетучие продукты и частично 3,4-ДХБ конденсируют в приемнике при -60°, HCl частично поглощают водой. Через 1 ч реакционную смесь быстро охлаждают и анализируют хроматографически. После выдерживания в течение 3 ч фильтрованием отделяют осадок. Для определения количества смолистого остатка фильтрат перегоняют при 150°/2 мм рт. ст.

Опыты по изомеризации в присутствии ингибиторов и активаторов (0,002—3,0 вес. % по 1,4-ДХБ) выполняют аналогично.

2. *Изомеризация 1,4-ДХБ в 3,4-ДХБ в кислородной среде.* В термостатируемую колбу (120°), снабженную магнитной мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещают 3,0 г 1,4-ДХБ, 0,03 г 5% раствора нафтената меди в уайт-спирите и добавляют активаторы или ингибиторы (0,002—3,0 вес. %). Колбу через дефлегматор герметично соединяют с манометрической системой, заполненной кислородом (400 мл, 660 торр) и включают магнитную мешалку. Время ингибирования реакции окисления определяют до поглощения 0,1% O<sub>2</sub> (0,6 мл). Анализ продуктов реакции выполняют аналогично описанию в пункте 1.

### 1,4-ԴԻՔԼՈՐ-2-ՔՈՒՏԵՆԻ ԻԶՈՄԵՐՈՒՄԸ 3,4-ԴԻՔԼՈՐ-1-ՔՈՒՏԵՆԻ ՌԱԴԻԿԱԼԱՑԻՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԻՆՀԻԲԻՏՈՐՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Գ. Ս. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Ի. ՏԱՄՈՆՎԱ, Ա. Ց. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ

Գ. Ք. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ և Լ. Ո. ՀԱԿՈՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է պղնձի աղերով կատալիզվող 1,4-դիքլոր-2-քուտենը 3,4-դիքլոր-1-քուտենի իզոմերման վրա շղթայական ռադիկալային ռեակցիաների ինհիբիտորների ազդեցությունը: Ինհիբիտորները ճնշում են իզոմերման պրոցեսում բնթացող օքսիդացման և այլ կողմնակի ռեակցիաները, բացի դրանից ինհիբիտորները դեզակտիվացնում են իզոմերման կատալիզատորը: Մշակվել են եռկոմպոնենտ կատալիտիկ համակարգեր՝ կատալիզատոր, իզոմերման ակտիվատոր և օքսիդացման ինհիբիտոր, որոնց մեջ ինհիբիտորը պաշտպանում է կատալիզատորը և ակտիվատորը օքսիդացումից, իսկ ակտիվատորը կանխում է կատալիզատորի դեզակտիվացումը ինհիբիտորով:

# ISOMERIZATION OF 1,4-DICHLORO-2-BUTENE INTO 3,4-DICHLORO-1-BUTENE IN THE PRESENCE OF RADICAL REACTION INHIBITORS

G. S. GRIGORIAN, A. I. TAMOYEVA, A. Ts. MALKHAASSIAN,  
O. T. MARTIROSSIAN and I. V. HAKOBIAN

The influence of radical inhibitors on catalyzed by copper salts isomerization of 1,4-dichloro-2-butene into 3,4-dichloro-1-butene has been studied. It has been shown that the inhibitors depress the oxidation reaction and the side reactions as well, on the other hand they deactivate the catalyst. The three-component systems, including the catalyst, the inhibitor and an activator of the isomerization in which the inhibitor preserves the catalyst and the activator from oxidation, and the activator prevents deactivation of the inhibitor by the catalyst, have been offered.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Григорян Г. С., Сафарян Л. Н., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 5, с. 326.
2. Григорян Г. С., Товмасын В. С., Тамоева А. И., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 1, с. 28.
3. Пат. 1233385 (1967), ФРГ/Констан В., Терри Б. — С. А., 1965, V. 62, 9008E.
4. Чухаджян Г. А., Бабаян Н. Т. — Способ и технология получения хлоропрена из бутадиена, Ереван, НПО «Наирит», 1980, 205 с.
5. Асатрян Э. М., Саакян Н. Л., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 11, с. 709.
6. Мартиросян Г. Т., Малхасян А. Ц., Хачатрян Л. А., Миракян С. М. — Промышленность Армении, 1981, № 1, с. 51.
7. Асатрян Э. М., Саакян Н. Л., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 5, с. 283.
8. Асатрян Э. М., Киракосян В. О., Агаян В. З., Мартиросян З. А., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 4, с. 251.
9. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус Э. К. — Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., Наука, 1965, 375 с.

Армянский химический журнал, т. 44, № 9—10, стр. 496—501 (1991 г.)

УДК 542.955.1:547.313.4.113

## ВЛИЯНИЕ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ ДИХЛОРБУТЕНОВ НА ИХ КАТАЛИТИЧЕСКУЮ ИЗОМЕРИЗАЦИЮ И ОКИСЛЕНИЕ

Г. С. ГРИГОРЯН, А. И. ТАМОЕВА, А. Ц. МАЛХАСЯН,  
Г. Т. МАРТИРОСЯН и Л. В. АКОПЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 5 X 1989

Изучено влияние продуктов жидкофазного окисления 1,4-дихлорбутена-2, 1,4-дихлор-3-бутен-2-гидропероксида, 1,3,4-трихлор-2-бутанола, 1,4-дихлор-2,3-эпксибутана, HCl, H<sub>2</sub>O, CO и CO<sub>2</sub> на скорости реакций кислородного окисления 1,4-дихлорбутена-2 и каталитической изомеризации последнего в 3,4-дихлор-1-бутен.