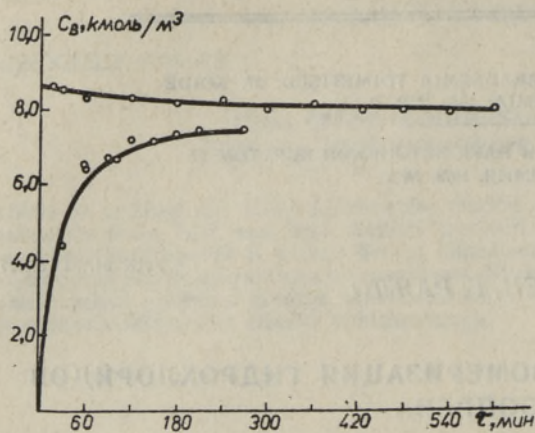


*Т. ПЕТРОВСКАЯ, Э. КИРЬЯНЕН, Г. РАЯЛО***КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ГИДРОХЛОРИДОВ
ИЗОПРЕНА***T. PETROVSKAJA, E. KIRIANEN, G. RAJALO. ISOPREENHÜDROKLORIIDIDE KATALÜÜTILINE
ISOMERISATSIOON**T. PETROVSKAYA, E. KIRIANEN, G. RAJALO. CATALYTICAL ISOMERIZATION OF ISOPRENE
HYDROCHLORIDES*

При гидрохлорировании изопрена образуется смесь из 1,2- и 1,4-аддуктов, т. е. 2-хлор-2-метил-3-бутена и 1-хлор-3-метил-2-бутена. В связи с тем, что часто наибольший интерес с точки зрения дальнейшего синтеза представляет 1,4-аддукт — 1-хлор-3-метил-2-бутен, изучение возможности изомеризации 1,2-гидрохлорида весьма актуально.

Из практики получения гидрохлоридов изопрена известно, что в свежеприготовленном продукте 1,2-аддукта значительно больше, чем в продукте после длительного хранения [1]. Процесс изомеризации протекает до достижения равновесного соотношения 1,4- и 1,2-гидрохлоридов, но при комнатной температуре это требует длительного времени — нескольких месяцев. Реакция изомеризации несколько ускоряется при повышении температуры и особенно под действием катализаторов. Каталитическое влияние имеет хлористый водород, однако скорость изомеризации под его действием недостаточно высока, и, кроме того, в этом случае протекают побочные реакции образования дихлоридов. Более сильные катализаторы — различные металлохлориды, как Cu_2Cl_2 , Hg_2Cl_2 , $SnCl_4$ и др., однако некоторые из них являются и сильными катализаторами теломеризации и полимеризации гидрохлоридов. Имеются данные [2] о кинетике одновременных реакций изомеризации гидрохлоридов изопрена и теломеризации их с изопреном под каталитическим действием безводного $SnCl_4$. Применение Cu_2Cl_2 в качестве катализатора для изомеризации кажется нам весьма перспективным, поскольку она достаточно эффективна и в то же время при умеренной температуре не катализирует в заметной мере полимеризацию. Каталитическая изомеризация гидрохлоридов изопрена под действием Cu_2Cl_2 рассмотрена и ранее [3, 4], однако механизм и кинетика этой реакции изучены недостаточно.

Методика опытов и обсуждение их результатов. Исходная смесь из 1,2- и 1,4-гидрохлоридов и определенного количества порошкообразной безводной хлористой меди помещалась в герметично закрытую колбу, снабженную магнитной мешалкой, и термостатировалась в ультратермостате при 0, 20, 40 и 60 °С. Через определенные промежутки времени из смеси брали пробы для хроматографического определения содержания компонентов. В исходной смеси варьировалось начальное соотношение гидрохлоридов.



Изомеризация 2-хлор-2-метил-3-бутена в 1-хлор-3-метил-2-бутен под каталитическим действием Cu_2Cl_2 .

Так как продажная реактивная хлористая медь не является достаточно чистой и содержит продукты окисления, то ее предварительно очищали (растворяли в концентрированной соляной кислоте, фильтровали и пересаждали разбавлением фильтрата).

При температуре 40° , наряду с изомеризацией, протекают реакции полимеризации и разложения гидрохлоридов, о чем можно судить по увеличению плотности реакционной смеси и появлению остатка вакуумной дистилляции. При 60° доля этих реакций становилась

довольно большой. Наоборот, при 20° заметных признаков полимеризации не обнаружилось. Данные опытов, проведенных при 20° , показывают интенсивное действие хлористой меди на скорость реакции изомеризации (рисунок).

Количество хлористой меди в опытах составляло 1% от веса реакционной смеси. Интересно, что каталитическое действие хлористой меди уменьшается в присутствии растворенного хлористого водорода.

Механизм и кинетика реакции. Реакция каталитической изомеризации гидрохлоридов изопрена основывается на способности Cu_2Cl_2 образовывать переходные комплексы с гидрохлоридами сопряженных алкадиенов. Различные предлагаемые механизмы дают разные уравнения скорости реакции. При сравнении расчетных (по этим уравнениям) и экспериментальных данных нами установлен наиболее подходящий механизм реакции, заключающийся в том, что оба изомерных гидрохлорида дают одинаковый переходный комплекс, в образовании которого принимают участие две молекулы гидрохлорида. Далее происходит разложение комплекса с образованием 1,2- и 1,4-гидрохлоридов. Скорости образования комплекса и разложения его на два изомерных гидрохлорида различны. Если еще предположить, что концентрация активной части катализатора является постоянной, то систему кинетических уравнений можно представить в виде

$$dC_A/d\tau = -dC_B/d\tau = -K_1 C_A^2 + K_2 C_B^2,$$

где C_A — концентрация 2-хлор-2-метил-3-бутена, кмоль/м^3 ; C_B — концентрация 1-хлор-3-метил-2-бутена, кмоль/м^3 ; τ — время, мин ; константы K_1 и K_2 зависят от температуры по закону Аррениуса:

$$K_1 = A_1 e^{-E_1/RT} \quad \text{и} \quad K_2 = A_2 e^{-E_2/RT}.$$

Числовые значения кинетических констант найдены нами минимизацией суммы абсолютных отклонений экспериментальных данных от расчетных, полученных при интегрировании приведенной выше системы кинетических уравнений с варьированием значений кинетических констант. Поиск минимума проводили по модифицированному градиентному методу с изменяющимися масштабными множителями [5]. Результаты

расчетов показывают, что энергии активации E_1 и E_2 очень небольшие, а члены $e^{-E_1/RT}$ и $e^{-E_2/RT}$ в приведенных уравнениях практически равны единице. Влияние температуры на числовые значения констант практически не выходит за пределы точности опытов. Следовательно, реакция изомеризации в интервале $0-40^\circ$ в заметной мере не зависит от температуры. При 20° $K_1=0,0050 \pm 0,0013$ и $K_2=0,00005 \pm 0,00001$ (с вероятностью 95%).

Экспериментальные точки изменения концентрации 1-хлор-3-метил-2-бутена во времени при температуре 20° , а также расчетные кривые, полученные по вышеприведенным уравнениям с применением найденных значений кинетических констант даны на рисунке.

Следует отметить, что из-за разницы плотностей изомеров сумма концентраций их $C_A + C_B$ в данном случае не остается постоянной.

Реакция изомеризации протекает до достижения равновесного соотношения между 1,4- и 1,2-гидрохлоридами. Экспериментально нами установлено, что соотношение их равно 10:1, что соответствует 91%-ному содержанию 1-хлор-3-метил-2-бутена в смеси гидрохлоридов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Раяло Г., Савич Т., Дементьева В., Аннус А., Лээтс К., Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 19, 309 (1970).
2. Лээтс К. В., Мукс Э. А., ЖОрХ, 10, 162 (1974).
3. Frick, H., Швейц. пат. № 534646 (1973).
4. Чернышова И. М., Залис В. М., Сидоров И. И., Артемьев В. И., Коваленко В. А., Масло-жировая промышленность, № 4, 27 (1976).
5. Тяхт Р., Раяло Г., Модифицированный градиентный метод определения констант химической кинетики. Таллин, Институт химии. Препринт 3, 1975.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
9/III 1977