

Т. ПЕТРОВСКАЯ, Г. РАЯЛО

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ГИДРОХЛОРИДОВ ДИМЕТИЛБУТАДИЕНА

T. PETROVSKAJA, G. RAJALO. DIMETÜL BUTADIENHÜDROKLORIIDIDE KATALÜTILINE ISOMERISATSIOON

T. PETROVSKAYA, G. RAJALO. CATALYTICAL ISOMERIZATION OF DIMETHYLBUTADIENE HYDROCHLORIDES

При гидрохлорировании диметилбутадиена образуется смесь из 1,2- и 1,4-аддуктов (2-хлор-2,3-диметил-3-бутена и 1-хлор-2,3-диметил-2-бутена). Содержание 1,4-аддукта в свежеприготовленном продукте значительно ниже равновесного. Для достижения равновесного соотношения требуется длительное время. В целях получения чистого 1-хлор-2,3-диметил-2-бутена для увеличения скорости реакции был применен катализатор.

Катализаторами для изомеризации алкенилхлоридов служат различные металлохлориды. Среди них Cu_2Cl_2 наиболее перспективен, поскольку он является достаточно эффективным в рассматриваемой реакции и при умеренной температуре не катализирует в заметной мере реакции полимеризации.

Кинетика реакции изомеризации гидрохлоридов изопрена под каталитическим действием Cu_2Cl_2 рассматривалась в нашей предыдущей статье [1]. В опытах по изучению кинетики изомеризации гидрохлоридов диметилбутадиена мы пользовались такой же методикой, что и в случае изомеризации гидрохлоридов изопрена. Все опыты проводились в термостатированной закрытой колбе, снабженной магнитной мешалкой, при температуре 20 °С. Повышение температуры реакции, как это выяснилось уже в опытах с гидрохлоридами изопрена, не целесообразно, так как, например, повышение температуры до 40° почти не оказывает влияния на скорость изомеризации, а способствует протеканию нежелательных побочных реакций полимеризации. Количество катализатора составляло 1% от веса реакционной смеси.

Экспериментальные данные по изомеризации гидрохлоридов диметилбутадиена наиболее точно аппроксимируются кинетическими уравнениями, соответствующими установленному нами механизму (наиболее вероятному в случае изомеризации гидрохлоридов изопрена). Согласно этому механизму, оба изомера дают одинаковый переходный комплекс, в образовании которого принимают участие две молекулы гидрохлорида. Далее происходит разложение комплекса, при котором может образо-

ваться пара молекул либо первичного, либо вторичного хлорида. Скорости реакций образования комплекса и его разложения у обоих изомеров различны. Если считать концентрацию активной части катализатора постоянной, то получаем следующую систему кинетических уравнений:

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

где C_A — концентрация 2-хлор-2,3-диметил-3-бутена (кмоль/м^3), C_B — концентрация 1-хлор-2,3-диметил-2-бутена (кмоль/м^3), τ — время (мин).

Числовые значения кинетических констант K_1 и K_2 найдены путем минимизации суммы абсолютных значений относительных отклонений 50 экспериментальных точек от расчетных, полученных при интегрировании кинетических уравнений. Поиск минимума проводился по модифицированному градиентному методу с переменными масштабными множителями [2] на ЭВМ «Видеотон» 1010 Б.

В результате вычислений получены значения констант с доверительными границами, установленными с 95%-ной вероятностью: $K_1 = 0,000386 \pm 0,000054$; $K_2 = 0,000060 \pm 0,000006$.

Реакция изомеризации протекает до достижения равновесного соотношения между 1-хлор-2,3-диметил-2-бутеном и 2-хлор-2,3-диметил-3-бутеном, равного 2,5 : 1.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петровская Т., Кирьянен Э., Раяло Г. Каталитическая изомеризация гидрохлоридов изопрена. — Изв. АН ЭССР, хим., 1978, т. 27, № 2, с. 111—113.
2. Тяхт Р., Раяло Г. Модифицированный градиентный метод определения констант химической кинетики. Таллин, препринт 3, Институт химии АН ЭССР, 1975.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
24/XI 1977