

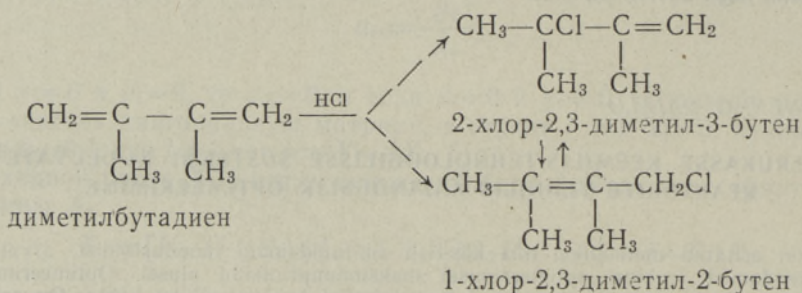
Г. РАЯЛО, Т. ВОЛЕНС, Тийа САВИЧ, Р. ТЯХТ

КИНЕТИКА ГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ ДИМЕТИЛБУТАДИЕНА

Присоединение хлористого водорода к жидким алкадиенам находит применение в ряде новых технологических процессов производства полимеров, душистых веществ, витаминов, инсектицидов и других продуктов, имеющих большое значение для народного хозяйства. В наших предыдущих статьях [1, 2] рассматривались механизм и кинетика реакций присоединения хлористого водорода к изопрену и пиперилену. В литературе пока отсутствуют данные о механизме и кинетике гидрохлорирования диметилбутадиена.

Рассмотрим жидкофазную реакцию присоединения хлористого водорода к диметилбутадиену без присутствия растворителя и катализатора, т. е. в реагирующей системе находятся хлористый водород, диметилбутадиен, образовавшиеся гидрохлориды и промежуточные комплексы.

При гидрохлорировании диметилбутадиена образуется смесь из 1,2- и 1,4-аддуктов по следующей суммарной реакции:



Изучить кинетику образования 1,2- и 1,4-аддуктов в отдельности трудно, поскольку одновременно с образованием обоих изомеров происходит их взаимная изомеризация. Продукт гидрохлорирования диметилбутадиена содержит обычно 50—70% 1-хлор-2,3-диметил-2-бутена и 30—50% 2-хлор-2,3-диметил-3-бутена. При этом, по нашим наблюдениям, содержание 1,2-аддукта в свежеприготовленном продукте выше, чем в этом продукте после длительного хранения. Кинетика гидрохлорирования рассматривается нами только с точки зрения суммарного образования гидрохлоридов.

Опыты по изучению кинетики гидрохлорирования диметилбутадиена проводились в стеклянном лабораторном реакторе периодического действия при стационарном изотермическом режиме. При этом применялась

в основном та же методика, что и в случае изучения кинетики гидрохлорирования изопрена и пиперилена [1, 2]. Опыты проводились при температурах 50, 35, 20 и 0°C: при каждой температуре — 4 опыта с разными начальными концентрациями диметилбутадиена и его гидрохлоридов в исходной смеси. Исходное соотношение этих компонентов варьировалось от 1 : 3 до 10 : 1 по весу. Компоненты для изготовления исходных смесей были очищены ректификацией. Пробы отбирались на 0, 15, 30, 45, 75, 105, 165, 225, 345, 465, 585-ой минутах до достижения степени превращения ~95%, для чего требовалось 5—12 ч. Пробы в объеме 1 см³ для определения аналитического содержания хлористого водорода быстро вводили в 10 см³ сухого ацетона и титровали 0,1 н. раствором триэтиламина в бензоле. Индикатором служил 0,1% раствор бромфенол-синего в ацетоне. Содержание диметилбутадиена и его гидрохлоридов в реакционной смеси до и после опытов определялось методом газовой хроматографии.

Экспериментальные данные по гидрохлорированию диметилбутадиена хорошо аппроксимируются кинетическим уравнением, соответствующим механизму реакции, установленному нами, как наиболее вероятному, в случае гидрохлорирования изопрена и пиперилена [1, 2]. Этот механизм, учитывающий образование промежуточного молекулярного комплекса между диметилбутадиеном и хлористым водородом, а также присоединение хлоридиона к молекуле хлористого водорода, дает суммарное кинетическое уравнение в виде:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{k_1(a_1 - x)^2(a_2 - x)}{[k_2(a_2 - x) + 1]^2}$$

Здесь x — количество прореагировавшего вещества в кмоль/м³, τ — время в сек, a_1 — исходная аналитическая концентрация хлористого водорода в кмоль/м³, a_2 — исходная аналитическая концентрация диметилбутадиена в кмоль/м³.

Предполагаем, что входящие в вышеприведенное уравнение константы скорости реакции зависят от температуры в К по закону Аррениуса $k_1 = A_1 \cdot e^{-B_1/T}$ и $k_2 = A_2 \cdot e^{-B_2/T}$. Нами определены числовые значения коэффициентов A_1 , A_2 , B_1 , B_2 , максимально соответствующие результатам опытных данных.

Одновременный поиск наиболее подходящих значений всех четырех кинетических коэффициентов проводился минимизацией суммы абсолютных значений относительных отклонений всех наших экспериментальных данных от расчетных, полученных интегрированием вышеприведенного кинетического уравнения при разных начальных концентрациях компонентов. Поиск минимума проводился по модифицированному градиентному методу с переменными масштабными множителями [3] на ЭВМ.

В результате вычислений получены числовые значения коэффициентов с приближенными доверительными границами, установленными с 95%-ной вероятностью: $A_1 = 136 \pm 38$, $A_2 = 3,86 \pm 0,75$, $B_1 = 2680 \pm 99$ и $B_2 = 603 \pm 37$.

Заменяя кинетические константы в вышеприведенном уравнении найденными нами их температурными зависимостями, получаем следующее сводное выражение скорости реакции гидрохлорирования диметилбутадиена:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{136 \cdot e^{-2680/T} (a_1 - x)^2 (a_2 - x)}{[3,86 \cdot e^{-603/T} (a_2 - x) + 1]^2} \text{ кмоль/м}^3 \cdot \text{сек.}$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Раяло Г., Савич Т., Дементьева В., Аннус А., Лээтс К. Кинетика гидрохлорирования изопрена. — Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 1970, т. 19, № 4, с. 309—316.
2. Раяло Г., Дементьева В., Тяхт Р., Кудрявцев И., Лээтс К. Кинетика гидрохлорирования пиперилена. — Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 1972, т. 21, № 4, с. 310—313.
3. Тяхт Р., Раяло Г. Модифицированный градиентный метод определения констант химической кинетики. Таллин, Ин-т химии АН ЭССР, препринт 3, 1975.

*Институт химии
Академии наук Эстонской ССР*

Поступила в редакцию
24/XI 1977

G. RAJALO, T. VOLENS, Tiia SAVIC, R. TAHT

DIMETÜÜLBUTADIEENI HÜDROKLOREERIMISE KINEETIKA

Artiklis on käsitletud vesinikkloriidi ja dimetüülbutadieeni liitumist isotermilises perioodilise töörežiimiga reaktoris. On kirjeldatud selle vedelafaasilise homogeense reaktsiooni mehhanismi ja kineetikat ning esitatud kineetiliste konstantide arvvaartused.

G. RAJALO, T. VOLENS, Tiia SAVICH, R. TAHT

KINETICS OF HYDROCHLORINATION OF DIMETHYLBUTADIENE

An investigation of the liquid-phase homogeneous reaction of addition of hydrogen chloride to dimethylbutadiene is reported. The experiments have been carried out in an isothermal batch reactor. The reaction mechanism and the values of the rate constants are presented.