

Б. А. КРЕНЦЕЛЬ и Н. А. ПОКОТИЛО

О ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ БУТИЛХЛОРИДОВ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 5 V 1952)

Термическая устойчивость хлористых алкилов, в частности хлористых бутилов, имеет большое значение как при получении этих соединений, так и в процессах их превращений.

В литературе отсутствуют данные относительно термической устойчивости хлористых бутилов в зависимости от температуры и времени пребывания в реакционной зоне. В связи с этим нами и было предпринято изучение термической устойчивости хлористых бутилов в проточной установке, схематически изображенной на рис. 1.

Хлорид с помощью точно дозирующей бюретки 1 подавался в испарительную часть реакционной трубки 2. Пары хлорида далее проходили через реакционную трубку и затем конденсировались в двух последовательно соединенных ловушках 3 и 4, заполненных водой. Выделяющийся при разложении хлоридов хлористый водород поглощался водой, и затем титрованием водного раствора хлористого водорода определялось количество разложившегося хлорида, выражаемое далее в процентах к исходному продукту.

На этой установке изучалась термическая устойчивость 1-хлорбутана, 2-хлорбутана, изобутилхлорида, а также изоамилхлорида.

С целью выяснения влияния инертной и каталитической поверхности на термическую устойчивость хлоридов в некоторых опытах, поставленных специально для этой цели, реакционная трубка заполнялась инертным наполнителем в виде отрезков стеклянной палочки или катализаторами, в качестве которых брались природный алюмосиликат — асканит или железные стружки.

Экспериментальная часть

Термическая устойчивость 1-хлорбутана изучалась в температурном интервале 220—400°. Опыты проводились при времени пребывания паров хлорида в трубке 3; 4,5 и 36 сек.

Результаты опытов разложения 1-хлорбутана представлены в табл. 1.

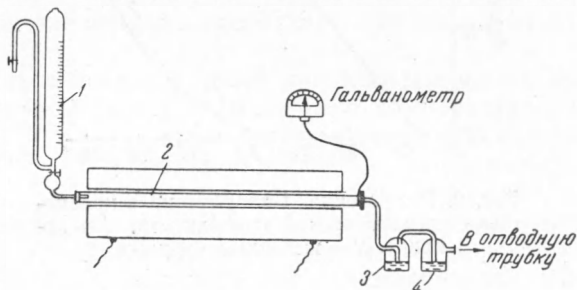


Рис. 1. Схема установки для изучения термической устойчивости бутилхлоридов

Таблица 1

Разложение 1-хлорбутана в отсутствие и в присутствии инертного наполнителя (в вес. % к исходному хлориду)

Т-ра в °	Время пребывания в секундах					
	без наполнителя			с наполнителем		
	36	4,5	3	36	4,5	3
220	0,115	нет	нет	нет	нет	нет
240	0,25	"	"	—	—	—
260	0,40	0,16	0,10	0,33	0,30	0,20
300	1,40	0,49	0,68	1,28	0,51	0,23
320	3,78	2,50	2,18	1,70	0,98	0,57
340	14,55	3,90	3,56	—	1,27	0,85
360	46,50	7,50	—	8,15	2,00	1,77
380	74,50	26,80	20,3	15,5	5,20	4,62
400	—	40,50	23,0	30,0	9,78	—

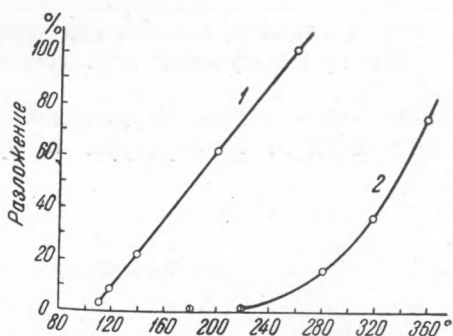
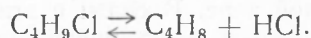


Рис. 2. Разложение 1-хлорбутана в присутствии каталитической поверхности. 1 — асканит, 2 — железные стружки

Данные табл. 1 показывают, что наличие в реакционной трубке инертной стеклянной поверхности приводит к значительному уменьшению степени разложения хлорида. Это явление хорошо согласуется с ранее наблюдаемым и нами фактом снижения температуры хлорирования при проведении реакции между хлором и *n*-бутаном в трубке с инертным стеклянным наполнителем (1).

Газообразные продукты реакции разложения хлорида не содержали хлора (проба с иодистым калием), и поэтому следует считать, что разложение протекает только по реакции.



Проведение реакции в присутствии катализаторов приводит к резкому увеличению степени разложения 1-хлорбутана, которое на асканите практически нацело проходит уже при температуре 260°. Продукты раз-

Таблица 2

Разложение 2-хлорбутана в отсутствие и в присутствии инертного наполнителя (в вес. % к исходному хлориду)

Т-ра в °	Время пребывания в секундах		
	без наполнителя		с наполнителем
	36	3	33
170	0,208	нет	—
200	2,13	—	0,75
210	3,11	—	—
230	6,64	—	—
240	—	3,8	2,44
260	—	4,85	—
280	15,4	7,5	—
290	—	—	14,8
320	57,7	16,2	—
340	—	—	47,2
360	—	35,6	—
480	100,0	59,5	—
400	—	—	100,0

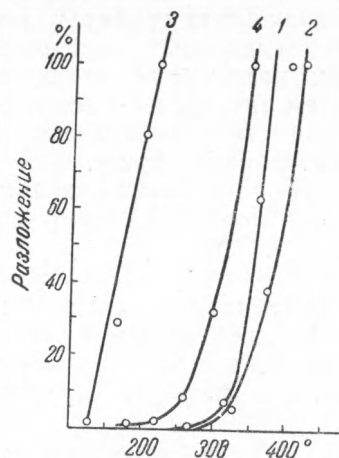


Рис. 3. Разложение изоамилхлорида. 1 — пустая трубка, 2 — трубка с асканитом, 3 — трубка со стеклом, 4 — трубка с железными стружками

ложения бутилхлорида на катализаторах также не содержали хлора, и поэтому можно считать, что химизм в этом случае оставался таким же, как и при чисто термическом разложении.

Результаты разложения 1-хлорбутана на каталитической поверхности представлены на рис. 2. Железные стружки были менее активны, чем асканит.

Термическая устойчивость 2-хлорбутана изучалась тем же методом, что и разложение 1-хлорбутана. Однако, поскольку предварительные опыты показали меньшую термическую устойчивость этого хлорида, температурные пределы опытов были расширены и опыты проводились при температурах 170—380°.

Как видно из табл. 2, термическая устойчивость 2-хлорбутана характеризуется теми же закономерностями, что и разложение 1-хлорбутана.

В присутствии катализаторов степень разложения 2-хлорбутана в тех же температурных пределах значительно возрастает, что видно из данных, содержащихся в табл. 3.

Таким образом, присутствие асканита, даже при малом времени пребывания хлорида в реакционной зоне, приводит при температуре 110° и выше к заметному разложению

2-хлорбутана. Этим, повидимому, и объясняется резкое снижение выхода 2-хлорбутана при гидрохлорировании *n*-бутилена в присутствии асканита при температуре выше 110°, наблюдавшееся нами ранее (2).

С целью проверки влияния строения углеродной цепи на термическую устойчивость хлоридов были проделаны опыты разложения изобутилхлорида, причем вследствие большого количества хлорида, имевшегося в нашем распоряжении,

были проделаны опыты в ограниченном температурном интервале только при одном времени пребывания 36 сек. Полученные данные приведены в табл. 4.

Из данных табл. 4 следует, что при повышении температуры выше 300° термическая устойчивость изобутилхлорида близка к 1-хлорбутану, но значительно выше, чем у 2-хлорбутана, т. е. положение атома хлора в хлориде в большей степени сказывается на термической устойчивости его, чем строение углеродного скелета.

Закономерности, наблюдаемые нами при изучении термической устойчивости бутилхлоридов, были подтверждены также с изоамилхлоридом. Полученные при этом данные представлены на рис. 3.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
18 VI 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. А. Кренцель и Н. А. Покотило, ЖПХ, 24, 727 (1951). ² Б. А. Кренцель и Н. А. Покотило, ЖПХ, 23, 8 (1950).

Таблица 3

Разложение 2-хлорбутана в присутствии катализаторов (в вес. % к исходному хлориду)

Т-ра в °	Асканит			Т-ра в °	Железные стружки 36 сек.
	36 сек.	4,5 сек.	3 сек.		
110	14,4	8,0	6,12	150	2,9
120	57,2	9,53	—	180	25,0
140	65,0	37,6	33,4	200	33,2
160	—	40,0	56,3	240	77,5
200	100,0	81,5	80,0	260	100,0

Таблица 4

Сравнительная степень разложения изобутилхлорида и 2-хлорбутана (в вес. % к хлориду)

Т-ра в °	Изобутилхлорид	2-хлорбутан	1-хлорбутан
250	13,0	10,0	0,35
300	37,0	34,8	1,40
350	45,0	86,0	48,0