

Rita LACHOWICZ, Marian TANIEWSKI

Zakład Olefin, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej

BADANIA NAD TERMICZNYM I KATALITYCZNYM ROZKŁADEM
OCTANÓW BUTYLOWYCH I IZOMERYZACJĄ POWSTAJĄCYCH BUTENÓW

Przeprowadzono badania nad termicznym bezkatalitycznym i katalitycznym (w obecności tlenku glinowego) rozkładem octanów I- i II-rzęd.-butylowych metodą przepływową w szerokim zakresie zmian temperatury i natężenia przepływu.

Potwierdzono, że piroliza octanu I-rzęd.-butylowego przebiega wyłącznie w kierunku butenu-1 (96,5-98,0%), a w warunkach rozkładu nie zachodzi izomeryzacja butenu. Ustalono najkorzystniejsze z punktu widzenia preparatywnego parametry (temp. 580° i natężenie przepływu estru ok. 60 cm³/godz.).

W wyniku termicznego rozkładu octanu II-rzęd.-butylowego w zakresie temperatur 450-550° otrzymywano mieszaninę butenów zawierającą ok. 55% butenu-1, 28% trans-butenu-2 i 16% cis-butenu-2. Uzyskany stosunek butenu-1 do butenów-2 oraz stwierdzony wyżej brak izomeryzacji butenu-1 w warunkach doświadczeń pozwalają wnosić, iż rozkład octanu II-rzęd.-butylowego przebiega dwukierunkowo w stosunkach bliskich przewidywanym przy założeniu równej łatwości odrywania β-protonu z grupy metylowej i metylenowej. Zbliżony do równowagowego stosunek ilości cis-butenu-2 do trans-butenu-2 przy równoczesnym uwzględnieniu faktu powstawania równomolowych ilości obydwu izomerów w wyniku pierwotnego aktu cyklicznej eliminacji pozwala postulować, że w warunkach pirolizy zachodzi następujący proces izomeryzacji cis-butenu-2.

Stwierdzono, że obecność tlenku glinowego ułatwia zachodzenie rozkładu zarówno estru I-rzędowego jak i II-rzędowego umożliwiając prowadzenie procesu już w temperaturze 350° , a więc o około 200° niższej w porównaniu z procesem bezkatalitycznym.

W produktach katalitycznego rozkładu octanu I-rzęd.-butylowego zaobserwowano w warunkach prowadzenia procesu w miarę zmniejszania natężenia przepływu wyraźny spadek stężenia butenu-1 od 69-72% do stężenia równowagowego, wzrost zawartości sumy butenów-2 oraz spadek stosunku cis : transbutenów-2 od 1,2 do 0,7. W produktach katalitycznego rozkładu octanu II-rzęd.-butylowego stwierdzono w całym badanym obszarze zmian natężenia przepływu jednakową równowagową zawartość butenu-1 (19-25%). W miarę przedłużania czasu kontaktu obserwowano spadek stosunku cis/trans butenów-2 od około 1,3 do 0,8. Zakładając podobny kierunek eliminacji w procesie termicznym i katalitycznym, świadczy to o zachodzeniu pod wpływem katalizatora następczego procesu izomeryzacji butenu-1 do butenów-2. Proces ten przebiega w sposób stereospecyficzny głównie w kierunku termodynamicznie mniej trwałego izomeru cis, który z kolei w miarę przedłużania czasu kontaktu ulega izomeryzacji do izomeru trans zmierzając do składu równowagowego.

ТЕРМИЧЕСКИЙ И КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РАСПАД БУТИЛАЦЕТАТОВ И ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ПОЛУЧАЕМЫХ БУТИЛЕНОВ

ON THERMAL AND CATALYTIC DECOMPOSITION OF BUTYL ACETATES AND ISOMERIZATION OF FORMED BUTENES