

# ПОВЕДЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ ПИРОЛИЗНОГО АЦЕТИЛЕНА В КАТАЛИТИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ ПРОМЫШЛЕННОГО СИНТЕЗА ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА И ХЛОРОПРЕНА

## I. О РАСТВОРИМОСТИ МЕТИЛАЦЕТИЛЕНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРИСТОЙ МЕДИ

Н. Г. КАРАПЕТЯН, А. С. ТАРХАНЫ, А. Н. ЛЮБИМОВА,  
 М. В. ОСИПОВА и М. В. АЛЕКСАНДРОВА

Изучена растворимость метилацетилена в слабо-солянокислых растворах хлористой меди и хлористого аммония и в сильно-солянокислых растворах хлористой меди в зависимости от их состава, парциального давления метилацетилена и температуры процесса. Показано, что растворимость метилацетилена в слабо-солянокислых растворах хлористой меди и хлористого аммония пропорциональна парциальному давлению метилацетилена, содержанию хлористой меди и обратно пропорциональна содержанию хлористого аммония. Найденная закономерность процесса растворения метилацетилена аналогична ранее установленной зависимости для растворимости ацетилена [1]. В сильно-солянокислых растворах хлористой меди растворимость метилацетилена также прямо пропорциональна его парциальному давлению и содержанию хлористой меди. По виду кривых скорости растворения заключено, что метилацетилен не испытывает заметных химических превращений в изученных условиях.

В настоящее время развивается производство ацетилена из природного газа. В связи с этим многочисленные отрасли химической промышленности, в том числе и производство хлоропренового каучука, переходят на ацетилен, получаемый пиролизом природного газа. Пиролизный ацетилен содержит неизбежные специфические примеси: пропадиен, метилацетилен, диацетилен, дивинил, метан и др. Изучение химизма процессов превращения указанных примесей в каталитических растворах синтеза винилацетилена и хлоропрена представляет, несомненно, как теоретический, так и практический интерес.

Данная работа посвящена изучению закономерностей процесса растворения одного из компонентов пиролизного ацетилена—метилацетилена в указанных растворах. Процесс растворения изучался в статических условиях, в зависимости от состава исследуемых растворов, парциального давления метилацетилена и температуры.

## Экспериментальная часть и обсуждение результатов

*Растворимость метилацетилена в растворах хлористой меди и хлористого аммония.* Метилацетилен—сырец состава: 10,7% пропадиена, 12,6% винилацетилена и 76,3% метилацетилена был получен

из 1,3-дихлорбутена-2 [2]. Путем низкотемпературной ректификации метилацетилена-сырца на видоизмененной нами колонке Коха и Гильберата [3] удалось полностью освободиться от винилацетилена, а содержание пропадиена снизить до 1%.

Определение растворимости (S) проводилось по замеру скорости поглощения метилацетилена исследуемым раствором в изотермично-изобарных условиях с последующим построением кинетической кривой: объем поглощенного газа (ось ординат) — время (ось абсцисс). Экстраполирование прямолинейного участка кривой на ось ординат давало величину растворимости. Методика опытов подробно освещена ранее [1]. Процесс растворения метилацетилена был изучен в зависимости от его парциального давления, температуры, содержания хлористой меди и хлористого аммония.

Состав исследуемых растворов в молях на 1000 г воды приведен в таблице 1.

Влияние парциального давления метилацетилена на процесс его растворения изучалось в растворе № 1 при температуре 80°. Упругость паров воды над этим раствором при 80° составляла 280 мм рт. ст. Парциальное давление метилацетилена варьировалось в диапазоне 25—800 мм путем изменения общего давления газа над раствором и определялось путем вычитания упругости паров воды над исследуемым раствором от общего давления в системе при заданных условиях.

Таблица 1  
Состав растворов в молях  
на 1000 г воды

| №<br>раст. | CuCl  | NH <sub>4</sub> Cl | HCl |
|------------|-------|--------------------|-----|
| 1          | 8,000 | 9,81               | 0,2 |
| 2          | 5,620 | 9,81               | 0,2 |
| 3          | 2,810 | 9,81               | 0,2 |
| 4          | 1,405 | 9,81               | 0,2 |
| 5          | 2,810 | 6,95               | 0,2 |
| 6          | 2,810 | 5,17               | 0,2 |

Зависимость растворимости метилацетилена от его парциального давления изображена на рисунке 1. Как видно из этого рисунка, растворимость метилацетилена в изученном пределе давлений растет пропорционально его парциальному давлению. Следует отметить также, что прямая линия проходит через начало координат; поэтому закон Генри соблюдается и на участке 0—25 мм. Отсюда можно сделать практический вывод, что растворенное количество метилацетилена в растворе производственного катализатора будет соответствовать его парциальному давлению в газе, поступающем в реактор.

Изменение растворимости метилацетилена в зависимости от содержания хлористой меди определялось в растворах №№ 1, 2, 3, 4 при постоянстве количества воды, хлористого аммония и хлористого водорода. На рисунке 2 представлена зависимость растворимости метилацетилена от содержания хлористой меди при 60° и общем давлении в системе 680 мм рт. ст. Экспериментальные точки рисунка хорошо ложатся на прямую линию, что дает возможность сделать



вывод о существовании прямой линейной зависимости между содержанием в растворе хлористой меди и растворимостью метилацетилена.

Влияние хлористого аммония на растворимость метилацетилена было найдено в растворах № 3, 5 и 6 при 60°, общем давлении 680 мм рт. ст. и постоянстве числа молей хлористой меди, воды и хлористого водорода. Рисунок 3, изображающий зависимость растворимости метилацетилена от содержания хлористого аммония, свидетельствует о том, что растворимость метилацетилена уменьшается

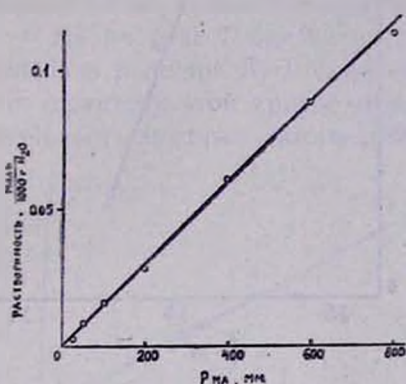


Рис. 1. Зависимость растворимости метилацетилена от его парциального давления в растворе № 1 при 60°.

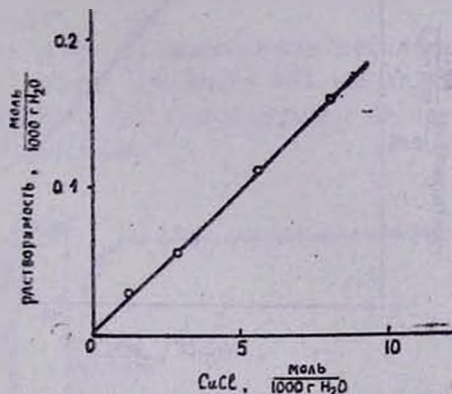
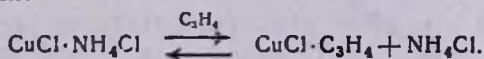


Рис. 2. Изменение растворимости метилацетилена в зависимости от содержания хлористой меди при 60° и общем давлении 680 мм рт. ст.

пропорционально увеличению количества хлористого аммония. Уменьшение растворимости метилацетилена с увеличением хлористого аммония дает основание полагать о взаимном вытеснении метилацетилена и хлористого аммония из комплексного соединения их с хлористой медью по реакции:



Аналогичная реакция наблюдалась рядом авторов для ацетилена [4].

Экспериментальные данные о влиянии температуры на растворимость метилацетилена изображены на рисунке 4. Полученная линейная зависимость логарифма растворимости от величины, обратной абсолютной температуре, по-видимому, говорит о подвижном равновесии между физически растворенным метилацетиленом и метилацетиленом, химически связанным с компонентами раствора.

Для сравнения характера поведения метилацетилена и ацетилена на рисунке 5 приведены кривые скорости растворения их в растворе № 1 при 80° и давлении 680 мм рт. ст. По виду кривые скорости растворения метилацетилена (1 кривая) и ацетилена (2 кривая) заметно различаются. Для метилацетилена вторая часть кривой, спустя примерно 10 минут от начала процесса растворения, идет параллельно оси абсцисс; при этом изменения растворимости во времени не на-

блюдается, и следовательно, надо полагать, что нет заметных химических превращений метилацетилена. Для ацетилена вторая часть кривой также прямолинейна, но идет с определенным наклоном; изменение растворимости во времени постоянно и свидетельствует о процессе превращения ацетилена в винилацетилен и другие продукты.

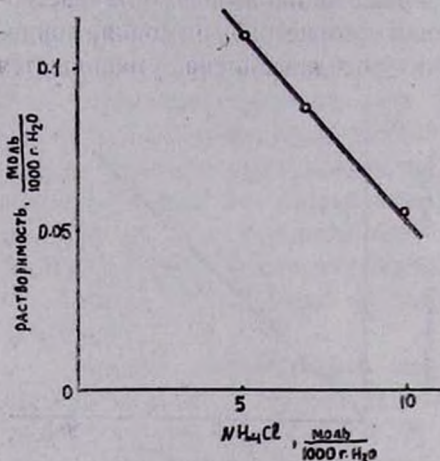


Рис. 3. Изменение растворимости метилацетилена в зависимости от содержания хлористого аммония при 60° и общем давлении 680 мм рт. ст.

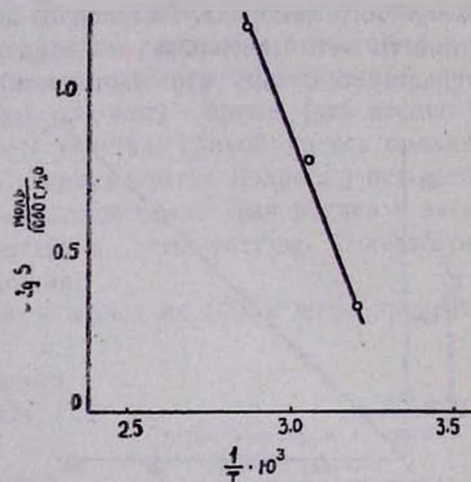


Рис. 4. Влияние температуры на растворимость метилацетилена (раствор № 1,  $P=680$  мм рт. ст.).

Сравнение растворимости метилацетилена и ацетилена в растворе № 1 при 80° показывает, что растворимость метилацетилена (0,0603 моль/1000 г  $H_2O$ ) более чем в два раза меньше растворимости ацетилена (0,136 моль/1000 г  $H_2O$ ).

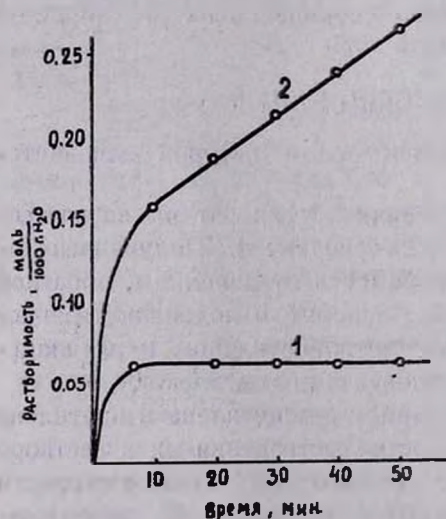


Рис. 5. Кривые скорости растворения метилацетилена (1 кривая) и ацетилена (2 кривая) в растворе № 1 при 80° и давлении 680 мм рт. ст.

Таблица 2  
Состав растворов в молях  
на 1000 г воды

| № раст. | $CuCl$ | $HCl$ | $FeCl_2$ |
|---------|--------|-------|----------|
| 1'      | 2,885  | 6,08  | 0,625    |
| 2'      | 1,920  | 6,08  | 0,625    |
| 3'      | 0,960  | 6,08  | 0,625    |
| 4'      | 0,320  | 6,08  | 0,625    |



*Растворимость метилацетилена в солянокислых растворах хлористой меди.* Состав исследуемых растворов приведен в таблице 2. Процесс растворения метилацетилена был изучен в зависимости от его парциального давления и содержания хлористой меди при температуре  $45^\circ$ .

В растворе № 1' было изучено влияние парциального давления метилацетилена на процесс его растворения. Из результатов опытов (рис. 6) видно, что величина растворимости растет пропорционально парциальному давлению метилацетилена.

На рисунке 7 приведена кривая скорости растворения метилацетилена в растворе № 1' при  $45^\circ$  и общем давлении 883 мм рт. ст. По характеру этой кривой можно судить, что метилацетилен не претерпевает заметных химических превращений.

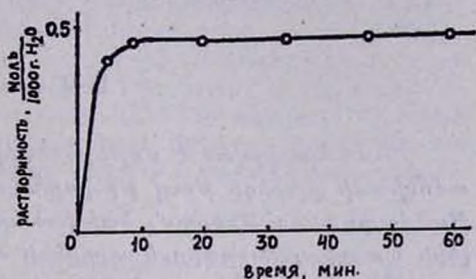
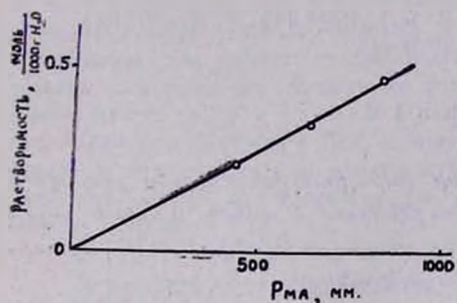


Рис. 6. Зависимость растворимости метилацетилена от его парциального давления в растворе № 1' при  $45^\circ$ .

Рис. 7. Кривая скорости растворения метилацетилена в растворе № 1' при  $45^\circ$  и общем давлении 883 мм рт. ст.

Изменение растворимости метилацетилена в зависимости от числа молей хлористой меди дано в таблице 3. Как видно из этой таблицы, растворимость метилацетилена прямо пропорциональна содержанию хлористой меди в растворе.

Таблица 3

Растворимость метилацетилена в зависимости от концентрации хлористой меди при  $45^\circ$  и  $P=680$  мм

| моль/1000 г $H_2O$ |      |                   | Растворимость в молях |
|--------------------|------|-------------------|-----------------------|
| CuCl               | HCl  | FeCl <sub>2</sub> |                       |
| 0,320              | 6,08 | 0,625             | 0,362                 |
| 0,960              | 6,08 | 0,625             | 0,105                 |
| 1,920              | 6,08 | 0,625             | 0,221                 |
| 2,885              | 6,08 | 0,625             | 0,324                 |

Таким образом, в слабо- и сильно-солянокислых растворах хлористой меди наблюдаются аналогичные закономерности растворения метилацетилена в зависимости от его парциального давления и содержания хлористой меди.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 21 VII 1966

ՊԻՐՈՒԻԶԱՅԻՆ ԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ԽԱՌՆՈՒՐԴՆԵՐԻ ՎԱՐՔԸ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ԵՎ ՔԼՈՐԱՊՐԵՆԻ ԱՐԴՅՈՒՆԱՔԵՐԱԿԱՆ ՍԻՆԹԵԶԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ԼՈՒԾՈՒՅՔՆԵՐՈՒՄ

1. ՊԵՏԼԻ ՔԼՈՐԻԻ ԶՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅՔՆԵՐՈՒՄ ՄԵԹԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ԼՈՒԾՆԼԻՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ն. Գ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Հ. Ս. ԲԱՐԽԱՆՅԱՆ, Ա. Ն. ԼՅՈՒՄԻՄՈՎԱ, Մ. Վ. ՕՍԻՊՈՎԱ  
Ե Մ. Վ. ԱԼԵՔՍԱՆԴՐՈՎԱ

Ա մ փ ո փ ո մ

Ուսումնասիրված է մեթիլացետիլենի լուծելիությունը պղնձի քլորիդի և ամոնիումի քլորիդի թույլ թթվային լուծույթներում և պղնձի քլորիդի աղաթթվային լուծույթներում, կախված նրանց բաղադրությունից, մեթիլացետիլենի պարցիալ ճնշումից և պրոցեսի արագությունից:

Ցույց է տրված, որ մեթիլացետիլենի լուծելիությունը պղնձի քլորիդի և ամոնիումի քլորիդի թույլ թթվային լուծույթներում ուղիղ համեմատական է մեթիլացետիլենի պարցիալ ճնշմանը, պղնձի քլորիդի քանակին և հակադարձ համեմատական է ամոնիումի քլորիդի քանակին:

Նույն օրինաչափությունը՝ մեթիլացետիլենի լուծելիությունը, կախված նրա պարցիալ ճնշումից և պղնձի քլորիդի քանակից, նկատված է նաև պղնձի աղաթթվային լուծույթներում:

Լուծելիության արագության կորերի տեսքից կարելի է եզրակացնել, որ ուսումնասիրված պայմաններում մեթիլացետիլենը չի ենթարկվում նկատելի քիմիական փոփոխության:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. С. Тарханян, Кандидатская диссертация, ЛГУ, 1953; Н. Г. Карапетян, А. С. Тарханян, А. Н. Любимова, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 398 (1964).
2. Г. М. Мкрян, В. О. Бабаян, Н. А. Папазян, Изв. АН АрмССР, 5, 17 (1952).
3. Э. Крель, Руководство по лабораторной ректификации. ИЛ, Москва, 1960, 283; Ф. М. Рапопорт, А. А. Ильинская, Лабораторные методы получения чистых газов. Госхимиздат, Москва, 1963, 367.
4. О. А. Чалтыкян, Купрокатализ. Айпетрат, Ереван, 1963, 38—56; А. С. Тарханян, Кандидатская диссертация, ЛГУ, 1953; С. А. Вартамян, С. К. Пиренян, Г. А. Мусаханян, ДАН АрмССР, 27, 81 (1958).