

О НЕКОТОРЫХ КУПРОКАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

III. КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ТРАНС-1,2-ДИХЛОРЕТИЛЕНА,
 1,1-ДИХЛОРЕТИЛЕНА И 2-ХЛОРБУТЕН-1-ИНА-3 В СОЛЯНОКИСЛЫХ
 РАСТВОРАХ ХЛОРИДОВ МЕДИ

К. А. КУРГИНЯН

Изучены условия образования транс-1,2-дихлорэтилена, 1,1-дихлорэтилена и 2-хлорбутен-1-ина-3 в солянокислых растворах хлоридов меди и хлористого аммония. Найдены закономерности образования дихлорэтилена, винилиденхлорида и 2-хлорбутен-1-ина-3 в зависимости от хлористой меди, соляной кислоты и парциального давления ацетилен над каталитическим раствором. На основании полученных данных предложен механизм образования дихлорэтилена, винилиденхлорида и 2-хлорбутен-1-ина-3.

Ранее [1], было показано, что при гидрохлорировании ацетилен в солянокислом растворе хлористой меди и хлористого аммония, наряду с целевым продуктом—винилхлоридом получают также винилацетилен, диацетилен, дихлорэтилен, винилиденхлорид и 2-хлорбутен-1-ин-3. Были изучены условия образования диацетилен, винил-ацетилен и винилхлорида [2]. Несомненно, определенный практический и теоретический интерес представляет также изучение кинетики образования дихлорэтилена, винилиденхлорида и 2-хлорбутен-1-ина-3; это дополнит экспериментальный материал по объяснению механизмов реакций, протекающих в купрокаталитических растворах.

Вопросу хлорирования ацетилен и его производных солянокислым водным раствором хлоридов меди (Cu^1 , Cu^2), а также образованию 2-хлорбутен-1-ина-3, посвящен ряд работ, многие из которых запатентованы [3, 4]. Однако, до настоящего времени подробное исследование кинетики указанных реакций в широком интервале концентраций хлоридов меди, соляной кислоты и хлористого аммония не проведено. Настоящая работа имела цель установить кинетические закономерности селективного хлорирования ацетилен и условия образования 2-хлорбутен-1-ина-3 в солянокислых растворах хлористой меди.

Экспериментальная часть

Исследование скорости образования дихлорэтилена и винилиденхлорида в зависимости от состава каталитического раствора проводилось в динамических условиях на установке, схема которой приве-

дена в [2]. Скорость подачи ацетилен в реактор для данной серии опытов была постоянной, температура 80°C , парциальное давление ацетилен над каталитическим раствором 420 мм рт. ст. За меру скорости реакции принималось количество продукта в граммах, которое образуется в течение одного часа с 1 литра катализатора. Анализ продуктов превращения ацетилен производился хроматографическим методом, описанным в работе [1].

Согласно кривым, приведенным на рисунке 1, скорость образования дихлорэтилена ($W_{\text{ДХЭ}}$) и винилиденхлорида ($W_{\text{ВДХ}}$) в зависимости от концентрации хлористой меди можно выразить уравнениями:

$$W_{\text{ДХЭ}} = K_1 \cdot C_{\text{CuCl}_2}; \quad W_{\text{ВДХ}} = K_2 \cdot C_{\text{CuCl}_2}^2$$

C_{CuCl_2} — концентрация в моль/л.

K_1 , K_2 — наблюдаемые константы скоростей соответствующих реакций. Показатели степени C_{CuCl_2} (близкие к двум) были найдены путем графической обработки кинетических данных в логарифмических координатах.

Исследование зависимости скорости образования дихлорэтилена и винилиденхлорида от концентрации хлорной меди проводилось следующим образом. Учитывая, что по ходу процесса происходит восстановление Cu^{2+} до Cu^+ , пробы реакторного газа для данной серии опытов брались после определенного промежутка времени. Из рисунка 2 видно, что скорость образования дихлорэтилена пропорциональна первой степени концентрации хлорной меди: $W_{\text{ДХЭ}} = K_3 C_{\text{CuCl}_2}$, что указывает на первый порядок реакции по концентрации хлорной меди.

Для кривой зависимости скорости образования винилиденхлорида от концентрации хлорной меди (рис. 2) справедливо уравнение:

$$W_{\text{ВДХ}} = K_4 C_{\text{CuCl}_2}^{0,8}$$

Наличие дробного порядка по хлорной меди свидетельствует о том, что кинетическое уравнение процесса должно быть более сложным.

Зависимость скорости образования дихлорэтилена и винилиденхлорида от концентрации соляной кислоты приведена на рисунке 3. Из рисунка видно, что при концентрации соляной кислоты 2—2,5 моль/л скорость образования дихлорэтилена и винилиденхлорида проходит через максимум, а затем резко уменьшается, причем при

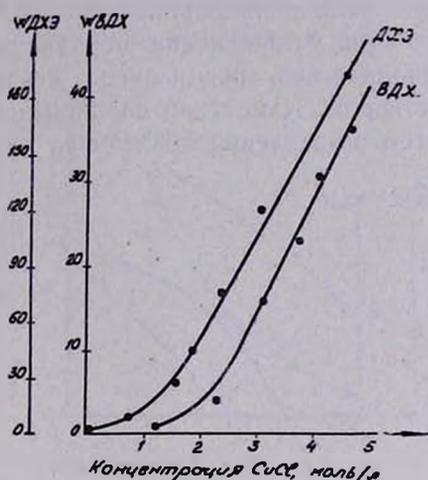


Рис. 1. Зависимость скорости образования ДХЭ и ВДХ от концентрации хлористой меди при постоянных концентрациях остальных компонентов (CuCl_2 — 0,46, HCl — 2, NH_4Cl — 4,38 моль/л).

кислотности 6 моль/л винилиденхлорид почти не образуется. Уменьшение скорости образования дихлорэтилена и винилиденхлорида при концентрации HCl выше 3 моль/л, видимо связано с уменьшением парциального давления ацетилена над каталитическим раствором, за счет увеличения парциального давления хлорирования по ацетилену.

Для установления порядка реакции хлорирования по ацетилену варьировалось парциальное давление ацетилена над каталитическим раствором. Изменение парциального давления ацетилена достигалось путем разбавления последнего гелием.

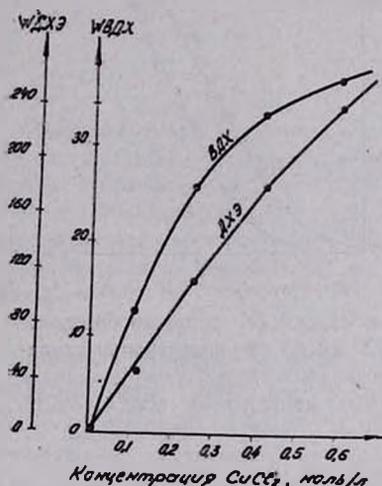


Рис. 2. Зависимость скорости образования ДХЭ и ВДХ от концентрации хлорной меди при постоянных концентрациях остальных компонентов (CuCl — 4,45, HCl — 2, NH_4Cl — 4,12 моль/л).

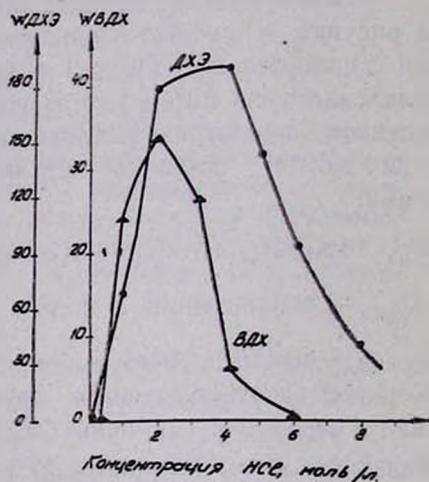
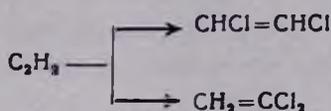


Рис. 3. Зависимость скорости образования ДХЭ и ВДХ от концентрации соляной кислоты при постоянных концентрациях остальных компонентов (CuCl — 4,45, CuCl_2 — 0,43, NH_4Cl — 4,12 моль/л).

Из рисунка 4 видно, что процент конверсии ацетилена в дихлорэтилен и винилиденхлорид не зависит от парциального давления ацетилена над каталитическим раствором. Полученные данные позволяют констатировать первый порядок реакции хлорирования по ацетилену.

Зависимость скорости образования дихлорэтилена и винилиденхлорида от концентрации хлористого аммония приводится на рисунке 5. Из рисунка видно, что при увеличении концентрации хлористого аммония скорость образования дихлорэтилена и винилиденхлорида значительно уменьшается.

Исследование скорости образования дихлорэтилена и винилиденхлорида при различных объемных скоростях ацетилена (таблица 1) показало, что соотношение выхода продуктов реакции — дихлорэтилена и винилиденхлорида — не зависит от объемной скорости ацетилена и равняется 5,4. Это может иметь место только при наличии двух независимых параллельных реакций:



Такой вывод подтверждается и тем, что на применяемом нами катализаторе изомеризация дихлорэтилена в винилиденхлорид и наоборот не происходит.

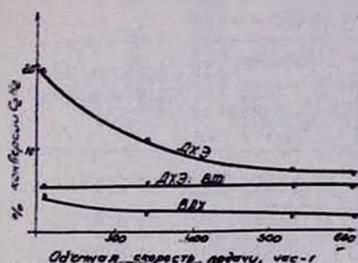


Рис. 4. Зависимость процента конверсии ацетиленов в ДХЭ и ВДХ и соотношения их конверсий от скорости подачи ацетиленов в реактор.

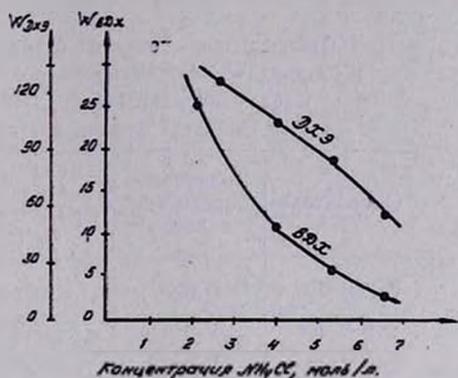


Рис. 5. Зависимость скорости образования ДХЭ и ВДХ от концентрации хлористого аммония при постоянных концентрациях остальных компонентов ($\text{CuCl} - 2,91$, $\text{CuCl}_2 - 0,42$, $\text{HCl} - 1,96$ моль/л).

Таблица I

Скорость образования дихлорэтилена и винилиденхлорида в зависимости от объемной скорости подачи ацетиленов

Скорость C_2H_2 , л/час л.кат.	% конверсии C_2H_2 в $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ (I)	% конверсии C_2H_2 в $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ (II)	Скорость образования $\text{CHCl}=\text{CHCl}$, г/час л.кат.	Скорость образования $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$, г/час л.кат.	Соотношение % конверсии I/II
206	20,0	3,7	178	33,0	5,4
340	11,0	2,0	161	29,2	5,5
530	7,7	1,44	178	33,0	5,3
620	7,0	1,3	173	32,7	5,4

Нами было показано, что наличие хлорной меди в купрокаталитическом растворе гидрохлорирования ацетиленов приводит к подавлению образования винилхлорида и к образованию дихлорэтилена, винилиденхлорида [2], а также три- и тетрачлорэтиленов [5]. Естественно, возникло предположение, что указанные хлорэтилены могут быть образованы путем последовательного каталитического замещения водородных атомов винилхлорида хлором. Однако, специальные опыты, поставленные с целью проверки этого предположения не дали положительных результатов: действие хлорной меди на винил-

хлорид даже при более жестких условиях, чем применялись нами для хлорирования ацетилена, не привело к образованию новых компонентов.

Было показано, что образование дихлорэтилена и винилиденхлорида происходит во всех случаях, когда каталитический раствор содержит окислители. Данные приводятся в таблице 2.

Таблица 2

Превращения ацетилена в дихлорэтилен и винилиденхлорид в каталитических растворах, содержащих различные окислители:

$\text{CuCl} - 30\%$, $\text{HCl} - 5\%$, $\text{NH}_4\text{Cl} - 15\%$ и $\text{H}_2\text{O} - 45\%$.

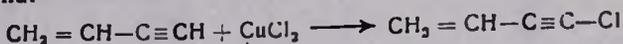
Скорость подачи ацетилена 34 л/час. $t = 80^\circ$

Окислители	Количество окислителя в молях	Конверсия ацетилена в $\text{CHCl}=\text{CHCl}$, % (I)	Конверсия ацетилена в $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$, % (II)	Соотношение % конверсии I/II
CuCl_2	0,03	10,0	1,85	5,3
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	0,015	7,7	2,25	3,4
CuSO_4	0,03	7,6	2,36	3,2
FeCl_3	0,03	9,0	1,41	6,4
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	0,03	7,0	2,10	3,3

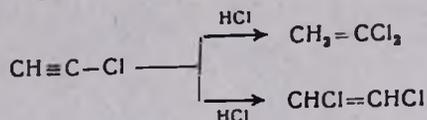
Исследование скорости образования 2-хлорбутен-1-ина-3 является трудно выполнимой задачей, так как хлорная медь в процессе реакции быстро восстанавливается, что затрудняет получение воспроизводимых данных. Поэтому мы ограничились выявлением лишь некоторых общих закономерностей образования 2-хлорбутен-1-ина-3. Опыты показали, что образование 2-хлорбутен-1-ина-3 начинается при наличии в катализаторе (35% CuCl , 20% NH_4Cl , 0,1% HCl , 45% H_2O) 0,1% хлорной меди, причем, наряду с 2-хлорбутен-1-ином-3 образуются также винилацетилен и диацетилен. При концентрации хлорной меди в каталитическом растворе, примерно 5%, образование 2-хлорбутен-1-ина-3 полностью подавляется, и выходящий из реактора газ содержит дихлорэтилен и винилиденхлорид. Хроматограммы, иллюстрирующие действие хлорной меди, приводятся на рисунке 6. Пробы реакторного газа для анализа отбирались через каждые пять минут. Из приведенных хроматограмм видно изменение состава реакторного газа по мере восстановления хлорной меди.

В процессе образования 2-хлорбутен-1-ина-3 важную роль играет концентрация соляной кислоты. При содержании последней в каталитическом растворе ниже 0,05% по весу начинается осмоление катализатора и выпадение осадка. При концентрации 0,1% получается максимальный выход 2-хлорбутен-1-ина-3, а приблизительно при 5% концентрации процесс образования последнего полностью подавляется.

хлорной меди мы наблюдали образование 1-хлорбутен-3-ина-1 из ви-
нилацетилена.



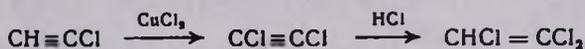
Поэтому мы считаем возможной аналогичную реакцию с хлорной
медью и для самого ацетилена. Образовавшийся хлорацетилен легко
может присоединять хлористый водород с образованием дихлорэти-
лена и винилиденхлорида



Действительно, Клебанский и сотрудники [4] показали, что
 $\text{ClC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$, содержащий, как и хлорацетилен группировку
 $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Cl}$, в каталитических растворах однохлористой меди при-
соединяет хлористый водород; при этом с достаточно высоким выхо-
дом получается 1,2-дихлорбутадие-н-1,3.



Представленный механизм образования дихлорэтилена и винилиден-
хлорида через хлорацетилен находит некоторое подтверждение и в
следующем факте. Недавно было сделано сообщение [5] о том, что
в растворах хлоридов меди, при высоких концентрациях CuCl_2 и при
 $\text{pH}=1,5$ из ацетилена получается трихлорэтилен. Образование трихлор-
этилена также можно объяснить через хлорацетилен по схеме:



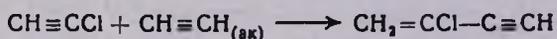
Как было показано в экспериментальной части, дихлорэтилен и
винилиденхлорид можно получить, применяя и другие окислители.
Из данных таблицы 2 видно, что некоторые из использованных окис-
лителей не содержат хлораниона. Очевидно, что в таком случае источ-
ником хлора для хлорирования ацетилена может служить соляная
кислота, содержащаяся в каталитическом растворе. Убыль хлорионов
в каталитическом растворе компенсируется выделившимся при восста-
новлении окислителя эквивалентным количеством соответствующего
аниона. Следовательно, при использовании таких окислителей как
 CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и другие, в конце процесса
в качестве побочных продуктов получают H_2SO_4 , HNO_3 , CH_3COOH
в количестве, эквивалентном израсходованному хлориону. Если в ка-
честве окислителя применяется $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, реакцию хлорирования
можно представить уравнением:



В присутствии веществ, окислительно-восстановительный потенциал
которых ниже потенциала системы $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{++}$ (Cr^{3+} , Sn^{4+}), реакция
хлорирования ацетилена не происходит.

Полученные данные позволяют также сделать некоторые предположения относительно механизма образования 2-хлорбутен-1-ина-3. Так как в процессе синтеза 2-хлорбутен-1-ина-3 одновременно получаются диацетилен и винилацетилен, то можно было предположить, что 2-хлорбутен-1-ин-3 получается или гидрохлорированием диацетилена или заместительным хлорированием винилацетилена хлорной медью. Однако, опыты показали, что диацетилен на применяемом нами катализаторе не гидрохлорируется и, следовательно, не может быть промежуточным соединением в синтезе 2-хлорбутен-1-ина-3. Указанный вывод находит свое подтверждение и в работе [6]. Специальными опытами нами было также показано, что винилацетилен действительно подвергается хлорированию при действии хлорной меди, однако при этом получается не 2-хлорбутен-1-ин-3, а высококипящие продукты с более высоким содержанием хлора.

Наиболее вероятно, по нашему мнению, образование 2-хлорбутен-1-ина-3 происходит следующим образом. Сначала, путем взаимодействия с хлористой медью ацетилен активируется. Наличие CuCl_2 в каталитическом растворе приводит к окислению активированного ацетилена до хлорацетилена, который в зависимости от кислотности и концентрации CuCl_2 в каталитическом растворе может образовать различные продукты присоединения. Так, при сравнительно низких концентрациях соляной кислоты и хлорной меди хлорацетилен, взаимодействуя с ацетиленом, образует диацетилен [2]. При высоких же концентрациях CuCl_2 и HCl преобладающей становится реакция гидрохлорирования хлорацетилена, которая приводит к образованию дихлорэтилена и винилиденхлорида. При очень малых концентрациях хлорной меди окислению будет подвергаться только часть активированного комплексно связанного ацетилена, а некоторая часть его останется не окисленной. Видимо, взаимодействие двух указанных активных форм ацетилена (окисленный и неокисленный) приводит к образованию 2-хлорбутен-1-ина-3.



Увеличение концентрации хлорной меди в каталитическом растворе примерно до 5% приводит к подавлению образования 2-хлорбутен-1-ина-3. Указанная концентрация хлорной меди, видимо, приводит к полному окислению активированного ацетилена, находящегося в каталитическом растворе, следовательно, и к исключению одного из необходимых компонентов реакции— $\text{CH}\equiv\text{CH}_{(\text{ак})}$. Этим, видимо, и объясняется подавляющее действие больших концентраций хлорной меди на процесс образования 2-хлорбутен-1-ина-3. Итак, мы полагаем, что образование 2-хлорбутен-1-ина-3 происходит с участием двух молекул ацетилена, каждая из которых находится в различной форме активации: первая форма— активный купроацетиленовый комплекс, который образуется при взаимодействии ацетилена с раствором CuCl —

NH_4Cl , и вторая — продукт окисления активного купроацетиленового комплекса хлорной медью.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 19 IX 1966

ՄԻ ՔԱՆԻ ԿՈՒՊՐՈՎԱՏԱՆՆԻԿ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

III. ՏՐԱՆՍ-1,2- եվ 1,1-ԴԻՔՐՈՐԵԹԻԼԵՆՆԵՐԻ եվ 2-ՔՐՈՐՐՈՒՏԵՆ-1-ԻՆ-3-Ի ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ ՊԼՆԻ ՔՐՈՐԳԵՆԵՐԻ ԱՂԱԹՔՎԱՑԻ ԼՈՒԹՈՒՅՑՆԵՐՈՒՄ

Կ. Ա. ԿՈՒՐԴԻՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված են տրանս-1,2- և 1,1-դիքլորէթիլենների առաջացման կինետիկան և 2-քլորբուտեն-1-ին-3-ի առաջացման պայմանները պղնձի մոնոքլորիդի ջրալին լուծույթում:

Պարզված է, որ 1,2-դիքլորէթիլենի առաջացման արագութիւնը համեմատական է CuCl -ի կոնցենտրացիայի քառակուսուն, ուղիղ համեմատական է CuCl_2 -ի կոնցենտրացիային և կատալիտիկ լուծույթի վրա C_2H_2 -ի պարցիալ ճնշմանը:

1,1-Դիքլորէթիլենի առաջացման արագութիւնը համեմատական է CuCl_2 -ի կոնցենտրացիայի քառակուսուն, համեմատական է CuCl -ի կոնցենտրացիայի 0,8 աստիճանին և ուղիղ համեմատական է C_2H_2 -ի պարցիալ ճնշմանը: Պարզված են 2-քլորբուտեն-1-ին-3-ի առաջացման օպտիմալ պայմանները: Ստացված տվյալների հիման վրա առաջարկված է տրանս-1,2-1,1-դիքլորէթիլենների և 2-քլորբուտեն-1-ին-3-ի առաջացման մեխանիզմը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К. А. Кургинян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 20, 242 (1967).
2. К. А. Кургинян, Р. Г. Карапетян, Арм. хим. ж., 20, 705 (1967).
3. K. Shimo, J. Chem. Soc. Japan, 63, 970 (1942); С. А., 41, 3743 (1947); Патент США, 2.809.221. РЖ Хим., 6010 (1960); Патент ФРГ, 1011414; РЖ Хим., 68311 (1958); Г. М. Мкрян, Н. А. Гипазян, Э. С. Восканян, Д. Г. Рафаелян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 19, 192 (1966); Патент США, 2.999.887; С. А., 56, 5834 (1962).
4. А. Л. Клебанский, А. С. Волкенштейн, А. П. Орлов, ЖОХ, 5, 1254 (1935).
5. R. Ohlson. Acta Chem. Scand., 20, 585 (1966).
6. T. Gerberts, Chem. Ber., 92, 541 (1959).