

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

II. О РАСТВОРИМОСТИ ДИВИНИЛА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРИСТОЙ МЕДИ

А. С. ТАРХАНЯН, А. Н. ЛЮБИМОВА и А. К. ПОГОСЯН

Изучены закономерности процесса растворения дивинила в разбавленных и концентрированных солянокислых растворах хлористой меди в зависимости от их концентрации, парциального давления и температуры.

Приведены сравнительные кривые скорости растворения дивинила, метилацетилена, ацетилена и винилацетилена, характеризующие степень их превращения в указанных растворах.

С переходом производства хлоропренового каучука с карбидного ацетилена на ацетилен, получаемый пиролизом метана, которому присущи специфические примеси: метилацетилен, пропадиен, дивинил, диацетилен и другие соединения, ставится задача изучения превращений указанных веществ в каталитических растворах синтеза винилацетилена и хлоропрена.

В предыдущем сообщении [1] были показаны закономерности процесса растворения метилацетилена в разбавленных и концентрированных солянокислых растворах хлористой меди.

В данной работе приводятся результаты исследования растворимости другого компонента пиролизного ацетилена—дивинила в тех же растворах.

Экспериментальная часть

Процесс растворения, характеризующий комплексобразование ненасыщенных углеводородов с компонентами каталитического раствора, изучался в статических условиях. Схема прибора и методика опытов описаны в работе [2]. Для каждого опыта строилась кинетическая кривая: объем поглощенного дивинила в мл (ось ординат) и время в минутах (ось абсцисс). Величина растворимости (S) определялась экстраполированием прямолинейного участка кривой до пересечения с осью ординат и пересчитывалась на число молей в 1000 г воды. Использовалась дивинил 98,6% чистоты.

Растворимость дивинила в разбавленных солянокислых растворах хлористой меди и хлористого аммония. Процесс растворения

дивинила был изучен в зависимости от его парциального давления, содержания хлористой меди и хлористого аммония и температуры.

Состав исследуемых растворов приведен в таблице 1.

Закономерность растворения дивинила, в зависимости от его парциального давления, определялась в растворе 4 при 60°. Парциальное давление варьировалось в интервале 200—800 мм рт. ст. путем соответствующего изменения общего давления в системе.

Таблица 1
Состав исследуемых слабокислых растворов в молях на 1000 г воды, HCl — 0,2 моля

№№ растворов	CuCl	NH ₄ Cl
1	2,435	10,18
2	4,87	10,18
3	6,31	10,18
4	8,18	10,18
5	2,91	9,21
6	2,91	7,18
7	2,91	5,38

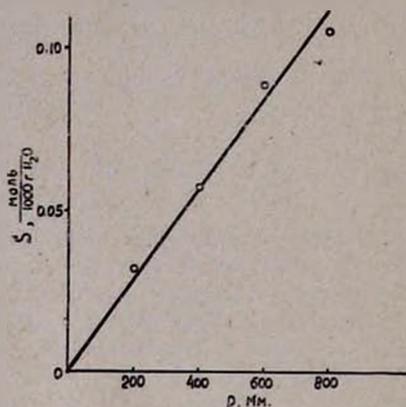


Рис. 1. Зависимость растворимости дивинила от его парциального давления в слабокислом растворе 4 при 80°.

Величина заданного парциального давления определялась по разности общего давления и давления паров воды над раствором 4 при 60°, равного 280 мм. Результаты опытов изображены на рисунке 1. Как показывает этот рисунок, растворимость дивинила в изученном интервале прямо пропорциональна его парциальному давлению.

Для нахождения зависимости растворимости дивинила от содержания хлористой меди испытаны растворы 1—4, в которых количество хлористой меди изменялось от 2,4 до 8,1 моля, при постоянных количествах хлористого аммония и хлористого водорода. Найденная зависимость изображена в логарифмических координатах на рисунке 2. По тангенсу угла наклона полученной прямой линии, равному двум, установлена квадратичная зависимость растворимости дивинила от содержания хлористой меди.

На рисунке 3 представлено изменение растворимости дивинила в зависимости от содержания хлористого аммония при 60° и 80°. Из рисунка 3 следует, что растворимость дивинила обратно пропорциональна содержанию хлористого аммония. Уменьшение растворимости с увеличением концентрации хлористого аммония, наблюдаемое также для ацетилена, винилацетилена [3] и метилацетилена [1], связано с явлением обратимого вытеснения хлор-ионов из купрохлоридных комплексов этими углеводородами при их растворении.

Влияние температуры на растворимость дивинила показано на рисунке 4. Найденная линейная зависимость логарифма растворимости

от величины, обратной абсолютной температуре, свидетельствует о нестойкости комплексного соединения дивинила с компонентами изучаемых растворов.

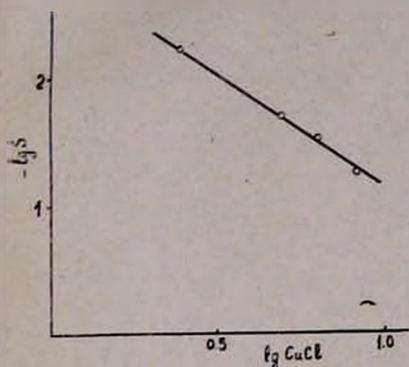


Рис. 2. Изменение растворимости дивинила в зависимости от содержания хлористой меди в слабокислом растворе при 60° и общем давлении 680 мм.

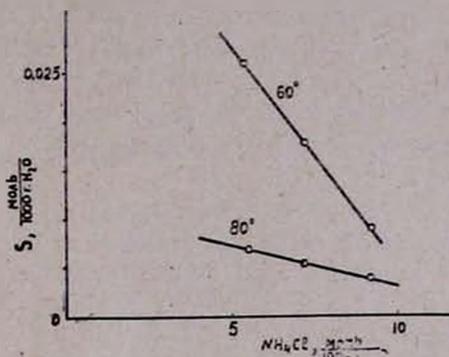


Рис. 3. Изменение растворимости дивинила в зависимости от содержания хлористого аммония при 60° и 80° и общем давлении 680 мм.

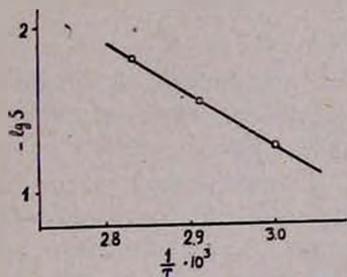


Рис. 4. Влияние температуры на растворимость дивинила в слабокислом растворе 4 и общем давлении 680 мм.

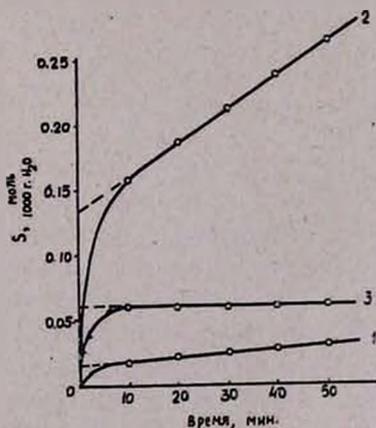


Рис. 5. Кривые скорости растворения: дивинила—1, ацетилена—2, метилацетилена—3 в слабокислом растворе 4 при 80° и общем давлении 680 мм.

На рисунке 5 приведены сравнительные кривые растворения дивинила (1), ацетилена (2) и метилацетилена (3) в растворе 4 при 80° и общем давлении 680 мм. Величина растворимости в указанных условиях для дивинила, ацетилена и метилацетилена составляет соответственно: 0,01616, 0,136 и 0,0603 моль/1000 г · Н₂О.

Ранее было показано [3, 4], что прямолинейная часть кривых растворения углеводородов характеризует скорость их превращения в продукты димеризации, гидратации и гидрохлорирования. Как сле-

дует из рисунка 5, дивинил превращается со скоростью 0,00023 моль/мин, ацетилен — 0,0026 моль/мин, а метилацетилен не претерпевает заметных химических превращений в изученных условиях.

Растворимость дивинила в концентрированных солянокислых растворах хлористой меди. Процесс растворения был изучен в зависимости от двух факторов: парциального давления дивинила и содержания хлористой меди при температуре 50°. Состав исследуемых растворов приведен в таблице 2.

Таблица 2
Состав сильноокислых растворов в молях на 1000 г воды, HCl—5,99 моля

№№ растворов	CuCl	FeCl ₂
1	0	0,745
2	0,631	0,745
3	1,262	0,745
4	1,895	0,645
5	2,53	0,745

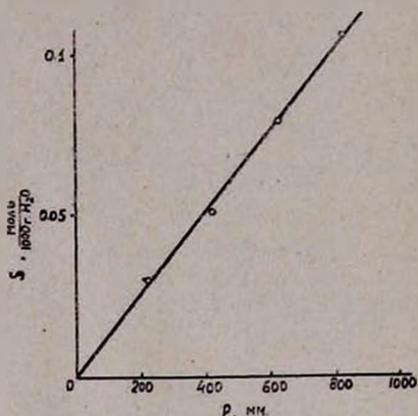


Рис. 6. Зависимость растворимости дивинила от его парциального давления в сильноокислом растворе 5 при 50°.

Влияние парциального давления дивинила на процесс его растворения было изучено в растворе 5 при 50°. Результаты, представленные на рисунке 6, показывают, что растворимость дивинила пропорциональна его парциальному давлению в диапазоне 220—820 мм рт. ст.

Изменение растворимости дивинила в зависимости от концентрации хлористой меди изображено на рисунке 7. Экспериментальные точки этого рисунка ложатся на прямую линию, что свидетельствует о прямо пропорциональной зависимости растворимости от содержания хлористой меди.

Как было показано выше, в слабокислых растворах характер зависимости растворимости дивинила от концентрации хлористой меди приближается ко второму порядку. Наблюдаемое различие порядка зависимости растворимости от концентрации хлористой меди в слабокислых и сильноокислых растворах, по-видимому, объясняется влиянием концентрации соляной кислоты на состояние ионов одновалентной меди и состав образующихся комплексов, которыми определяется величина растворимости. Явление изменения состава комплексов в зависимости от концентрации соляной кислоты было отмечено Долгопольским при изучении растворимости и комплексообразования винилацетилена с хлористой медью [5].

На рисунке 8 приведены сравнительные кривые скорости растворения дивинила, метилацетилена и винилацетилена в растворе 5 при общем давлении в системе 680 мм и температуре 50°. Как видно из этого рисунка, наибольшую растворимость имеет метилацетилен—0,252 моль/1000 г H_2O . Величины растворимости дивинила и винилацетилена соизмеримы и соответственно равны 0,0627 и 0,0697 моль/1000 г H_2O .

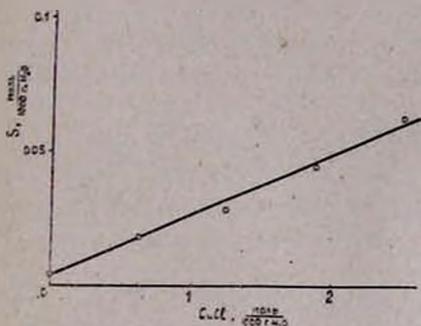


Рис. 7. Изменение растворимости дивинила в зависимости от содержания хлористой меди в сильноокислом растворе при 50° и общем давлении 680 мм.

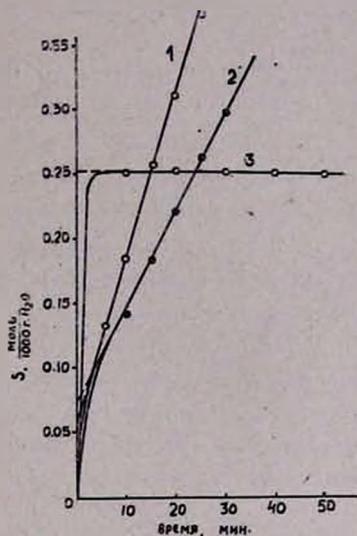


Рис. 8. Кривые скорости растворения: дивинила—1, винилацетилена—2 и метилацетилена—3 в сильноокислом растворе 5 при 50° и общем давлении 680 мм.

Кривые скорости растворения дивинила и винилацетилена по виду сходны между собой и отличаются от кривой скорости растворения метилацетилена. Кривая 3 показывает, что метилацетилен не претерпевает заметных химических превращений. С несравнимо большей скоростью идет превращение дивинила и винилацетилена. Скорость превращения дивинила и винилацетилена составляет соответственно 0,01096 и 0,0076 моль/мин.

Идентификация продуктов превращения дивинила в указанных условиях и изучение их влияния на свойства каучука составят предмет дальнейшего исследования.

ՊԻՐՈՒԼԻԶԱՅԻՆ ԱՅԵՏԻԼԵՆԻ ԽԱՌՆՈՒԿՆԵՐԻ ՎԱՐՔԸ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ԵՎ ՔՆՈՐԱՊՐԵՆԻ ԱՐՏԱԴՐԱԿԱՆ ՍԻՆԹԵԶԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ

II. ՊՆՁԻ ՔՆՈՐԻԿԻ ԶՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ԴԵՎԻՆԻԼ ԼՈՒԾԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

2. Ս. ԹԱՐԽԱՆՅԱՆ, Ա. Ն. ԼՅՈՒՐԻՄՈՎԱ և Ա. Դ. ՊՈԴՈՍՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված են պղնձի քլորիդի թուլլ և ուժեղ աղաթթվային լուծույթներում դիվինիլի լուծվելու պրոցեսի օրինաչափությունները՝ կախված լուծույթների բաղադրությունից, պարցիալ ճնշումից և շերմաստիճանից:

Գտնված է, որ դիվինիլի լուծելիությունն ուղիղ համեմատական է լուծույթում նրա պարցիալ ճնշմանը և հակադարձ համեմատական՝ ամոնիումի քլորիդի պարունակությանը:

Լուծելիության կարգն ըստ պղնձի քլորիդի թուլլ թթվային լուծույթներից ուժեղ թթվային լուծույթներին անցնելիս նվազում է երկուսից մինչև մեկ: Բերված են նշված լուծույթներում դիվինիլի, մեթիլացետիլենի, ացետիլենի և վինիլացետիլենի փոխարկման աստիճանը բնութագրող լուծվելու արագության համեմատական կորերը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Г. Карапетян, А. С. Тарханян, А. Н. Любимова, М. А. Осипова, М. В. Александрова, Арм. хим. ж., 20, 553 (1967).
2. Н. Г. Карапетян, А. С. Тарханян, А. Н. Любимова, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 398 (1964).
3. А. С. Тарханян, Кандидатская диссертация, ЛГУ, 1953.
4. Л. В. Хажакян, ДАН АрмССР, 24, 67 (1957); О. А. Чалтыкян, Купрокатализ, Айпетрат, Ереван, 1963, стр. 97—101,
5. И. М. Долгопольский, М. Х. Блюменталь, ЖОХ, 29, 2512 (1952).