ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXI, № 8, 1968

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.955+547.314.2

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА В РАСТВОРАХ ХЛОРИСТОЙ МЕДИ. I.

Л. А. ГАСПАРЯН, Н. Г. КАРАПЕТЯН, А. С. ТАРХАНЯН, Р. М. МНАЦАКАНЯН, Т. К. МАНУКЯН и М. Г. ИЕРУСАЛИМСКАЯ

Изучена кинетика каталитического гидрохлорирования ацетилена в растворах хлористой меди при 60 и 80°С.

Показано, что пиролизный ацетилен пригоден для промышленного синтеза винилхлорида в растворах хлористой меди. Описана схема лабораторной установки купрокаталитического синтеза винилхлорида и методика хроматографического анализа реакторных газов.

Целью настоящей работы является изучение кинетики купрокаталитического гидрохлорирования ацетилена в винилхлорид (ВХ) с применением хроматографического метода анализа продуктов реакции.

Имеется ряд работ по исследованию кинетики реакции жидкофазного гидрохлорирования ацетилена в солянокислых растворах сулемы, хлористой меди или их смеси [1—11]. Однако можно сказать, что нет данных о порядке этой реакции по компонентам катализатора и реагентам. Сообщения о зависимости скорости реакции от концентрации или активности катализирующих агентов (CuCl или $HgCl_2$) весьма скудные [1,3—5,7,15].

Методика эксперимента

Исследование жидкофазного гидрохлорирования ацетилена в растворах хлористой меди проводилось на установке, схема которой приведена на рисунке 1, при температурах 60 и 80° в стеклянном реакторе диаметром 25 *мм*, с фильтром Шотта № 1, помещенном в водяной термостат.

Ацетилен (смесь карбидного и пиролизного) из заводской линии проходил сернокислотную и щелочную очистку; хлористый водород получался взаимодействием соляной и серной кислот и у входа в реактор смешивался с ацетиленом. Опыты проводились в пенном режиме в кинетической области, при максимальной общей конверсии ацетилена ниже 5%, при скорости пропускания его 20 *л*/час на 50 *мл* воды. Хлористая медь подвергалась специальной очистке промывкой слабым раствором соляной кислоты и спиртом (или ацетоном) с последующей сушкой в вакууме. Химический анализ на Cu^1 после очистки показывал наличие практически 100% CuCl. Катализатор готовился из чистых реактивов непосредственно в реакторе, в струе ацетилена. Концентрация кислоты в нем определялась по методике, описанной в [16].

При исследовании процесса каталитического синтеза ВХ анализ продуктов реакции часто проводят методом определения общего хлора по Лунну и Кобе, по Фольгарду или иными аналогичными методами [9 13, 14]. Такой метод анализа ВХ отнимает много времени и является ненадежным, т. к. в газовой смеси могут быть и другие хлорсодержащие продукты, искажающие результаты анализов. Приведенных недостатков лишен хроматографический метод анализа, позволяющий быстро и точно определять не только ВХ, но и возможные примеси, образующиеся в процессе реакции.

Анализ продуктов превращения ацетилена нами проводился на хроматографе ХЛ-4, установленном непосредственно на линии выхода реакторных газов, которые предварительно пропускались через склянки для поглощения HCl-газа и осушки от влаги.

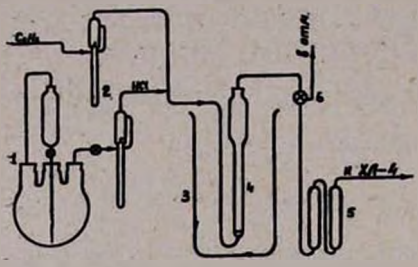

Рис. 1. Схема лабораторной установки гидрохлорирования ацетилена в винилхлорид. *1* — установка для получения HCl; *2* — реометры; *3* — стеклянный термостат; *4* — реактор; *5* — склянки для поглощения влаги и HCl; *6* — трехходовой кран.

Из испытанных различных неподвижных фаз: вязелиновое масло (ВМ), диметилформамид (ДМФ), полиэтиленгликольадипинат (ПЭГА), N-метилпирролидон (N-МП), триэтиленгликоль (ТЭГ), трикрезилфосфат (ТКФ) и их комбинаций наиболее удачным оказался ТКФ, нанесенный в количестве 8—10% на ТЗК, предварительно обработанный 2%-ным раствором соды и прокаленный при температуре 800—900° в течение трех часов. Отобранная фракция активированного ТЗК с величиной частиц 0,25—0,32 *мм* засыпается в U-образные колонки длиной в 3 *м*. Газ-носитель (гелий или азот) пропускается со скоростью 4 *л*/час при давлении в 1 атм. При температуре хроматографирования 40° время выхода пика ВХ равно 2 мин. 50 сек.

Для анализа ВХ, синтезируемого купрокаталитическим способом, отпадает необходимость применения длинных составных колонок с несколькими неподвижными фазами и можно вполне обойтись колонкой длиной в 2—3 *м*. Так как ВХ синтезируется не только из карбидного ацетилена, но и из пиролизного (или их смеси), то возникает необходимость выявить также примеси пиролизного ацетилена и возможные продукты их превращения в процессе реакции. ТКФ, нанесенный на ТЗК, вполне удовлетворяет поставленной задаче. На колонке длиной до трех метров при температуре 40° хорошо разделяются воздух, ацетилен, пропадиен, метилацетилен, ВХ, винилацетилен, винилиденхлорид, *транс*-дихлорэтилен, хлоропрен, ацетальдегид, гидрохлориды метилацетилена и пропадиена (2,2-дихлорпропан, 2-хлорпропен и 1-хлорбутен-2), а также и другие соединения C_2,C_3,C_4.

При токе детектора 120 *ма* (газ-носитель гелий) можно определять ВХ до концентрации $2 \cdot 10^{-3}$ %. Количество ВХ вычисляется измерением площади пика хроматограммы и по калибровочной кривой, полученной

с помощью ВХ-ректификата, разбавлением последнего инертным газом, служащим газом-носителем для хроматографа.

Обсуждение экспериментальных данных

Изучение зависимости скорости реакции образования ВХ от парциального давления ацетилена (P_A) проводилось при температуре 80° и при постоянном составе катализатора, содержащего 7,5 мол CuCl,

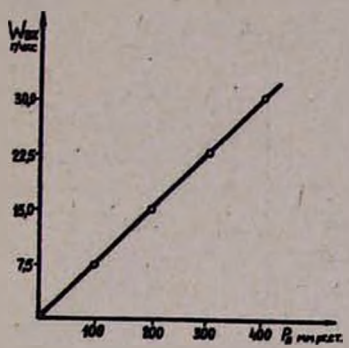

Рис. 2. Зависимость скорости реакции гидрохлорирования ацетилена в винилхлорид от парциального давления ацетилена.

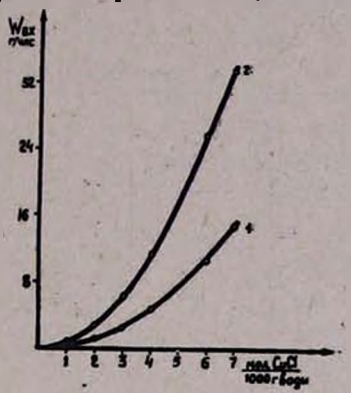

Рис. 3. Зависимость скорости реакции гидрохлорирования ацетилена от аналитической концентрации CuCl: *1* — при 60°, *2* — при 80°.

3,7 мол. NH_4Cl, 5,5 мол. HCl на 1000 *г* воды. P_A изменялось разбавлением азотом при сохранении постоянной объемной скорости смеси ацетилен+азот. Как видно из рисунка 2, экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую, исходящую из начала координат под углом 45°, что подтверждает имеющиеся в литературе указания о первом порядке зависимости скорости реакции от P_A [4, 9, 15].

Изучение зависимости скорости реакции образования ВХ от концентрации хлористой меди проводилось при температурах 60 и 80°, при постоянной объемной скорости ацетилена. Концентрация CuCl варьировалась от 0,5 до 7 молей на 1000 *г* воды при постоянных значениях остальных компонентов катализатора (NH_4Cl—4,5 мол., HCl—5,5 мол. на 1000 *г* воды). Как видно из рисунка 3, получен второй порядок зависимости скорости реакции от аналитической концентрации CuCl. Обработка данных в билогарифмических координатах приводит к прямым, тангенс угла наклона которых равен 2. На такой же порядок скорости реакции указывает Вестин при изучении реакции гидрохлорирования ацетилена методом растворимости при температуре 25° [15]. Полученные нданые указывают на то, что в кинетически активном комплексе гидрохлорирования ацетилена участвуют два иона меди (или две молекулы CuCl).

Полученные зависимости скорости реакции гидрохлорирования ацетилена в ВХ от P_A и концентрации CuCl, при прочих равных усло-

виях, позволяют вывести кинетическое уравнение скорости реакции следующего вида:

$$W_{ВХ} = K \cdot P_A \cdot [CuCl]^2,$$

где K — постоянная для данных условий.

Расчет постоянной K для опытов, проведенных при температурах 60 и 80°, приведен в таблице.

Таблица

Скорость реакции образования ВХ при 60 и 80°

T, °C	CuCl, моль/1000 г воды	P_A, *мм* рт. ст.	$W_{ВХ}$, г/час	$K = \frac{W_{ВХ}}{P_A \cdot [CuCl]^2} \cdot 10^3$, г/*мм* рт. ст.·моль·час
60	1	572	0,292	0,511
60	2	572	1,042	0,456
60	3	572	2,334	0,453
60	4	572	4,500	0,491
60	5	572	7,500	0,524
60	6	572	10,540	0,512
60	7	572	14,830	0,529
60	7	435	11,290	0,530
80	1	435	0,667	1,533
80	2	435	2,725	1,566
80	3	435	6,465	1,650
80	4	435	11,380	1,634
80	5	435	17,500	1,610
80	6	435	25,900	1,654
80	7	435	32,700	2,533
80	7	400	30,150	1,535
80	7	300	22,580	1,536
80	7	200	15,100	1,540
80	7	100	7,580	1,545

Для учета возможного изменения P_A при варьировании концентрации CuCl была измерена упругость паров воды и HCl над исследуемыми каталитическими растворами. В отличие от водных растворов, в солянокислых растворах CuCl и NH_4Cl парциальное давление паров воды и HCl над растворами не изменяется, т. е. эксперимент ведется при практически постоянном P_A равном 572 *мм* рт. ст. при 60° и 435 *мм* рт. ст. при 80°.

В работах [15, 17] показано, что растворимость ацетилена в водных растворах CuCl, NH_4Cl, HCl — первого порядка от концентрации CuCl. Между тем, как видно из приведенной таблицы, зависимость скорости гидрохлорирования ацетилена от концентрации CuCl—второго порядка.

Согласно литературным данным [12, 15], хлористая медь в солянокислых растворах хлористого аммония находится в виде анионных комплексов $CuCl_3^{-2}$, $CuCl_2^-$ и других. Приведенные факты указывают на то, что основная масса растворенного ацетилена (до 95%) связывается с CuCl, образуя купроацетиленовые комплексы $CuCl \cdot C_2H_2$, $CuCl_2^- \cdot C_2H_2$ и т. д., и лишь ничтожно малая доля такого комплекса, взаимодействуя с другой молекулой CuCl или ионом Cu^+, приводит к образованию активного промежуточного соединения для гидрохлорирования ацетилена.

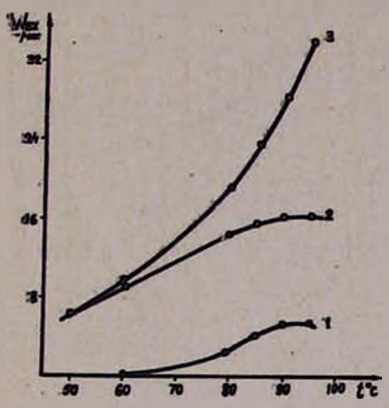

Рис. 4. Влияние температуры на скорость образования: *1* — ацетальдегида; *2*—винилхлорида; *3*—винилхлорида при постоянном парциальном давлении ацетилена.

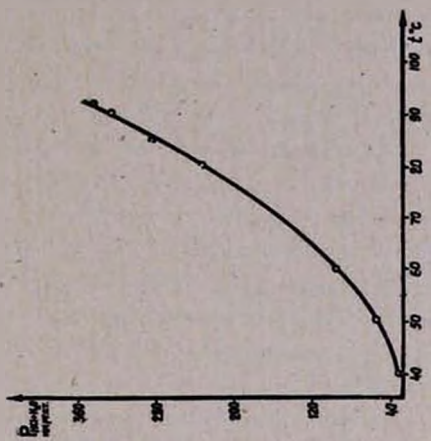

Рис. 5. Зависимость суммарной упругости паров воды и HCl над каталитическим раствором от температуры.

С повышением температуры скорость образования ВХ возрастает и проходит через максимум при температуре около 95° (рис. 4, кривая 2). При этом аналогичный ход кривой с тем же максимумом имеет также скорость образования побочного продукта — ацетальдегида (кривая 1). Такой ход кривых скорости образования этих продуктов следует объяснить тем, что выше 90° давление паров воды и HCl резко возрастает, что приводит к соответствующему уменьшению P_A (опыты велись при постоянном общем давлении) и растворимости ацетилена, и, естественно, к падению скорости реакции. На самом деле, измерение упругости паров HCl и воды над каталитическим раствором при повышении температуры показывает ее резкий рост (рис. 5). Соответственно падает P_A.

Учет величины парциального давления ацетилена приводит к зависимости скорости реакции образования ВХ от температуры, изображенной кривой 3 рисунка 4.

Как видно из рисунка 4, при постоянном P_A с повышением температуры на каждые 20° скорость реакции гидрохлорирования ацетилена в ВХ возрастает в 2 раза.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 19 VI 1967

ՊՂՆՁԻ ՄՈՆՈՔԼՈՐԻԴԻ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՀԻԴՐՈՔԼՈՐՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ. I:

Լ. Ա. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ, Ն. Գ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Հ. Ս. ԹԱՐԽԱՆՅԱՆ,
Ռ. Մ. ՄՆԱՑԱԿԱՆՅԱՆ, Թ. Կ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ և Մ. Հ. ԻԵՐՈՒՍԱԼԻՄՍԿԱՅԱ

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Ուսումնասիրված է պղնձի մոնոքլորիդի լուծույթներում ացետիլենի հիդրոքլորման ռեակցիայի կինետիկան 60 և 80°-ում։ Յույց է տրված, որ ռեակցիայի արագությունն առաջին կարգի է ըստ ացետիլենի պարցիալ ճնշման, երկրորդ կարգի՝ ըստ CuCl-ի անալիտիկ կոնցենտրացիայի։

Ջերմաստիճանը 20°-ով բարձրացնելիս ռեակցիայի արագությունն աճում է 2 անգամ։

Յույց է տրված, որ պիրոլիզային ացետիլենը սիտանի է CuCl-ի լուծույթներում արտադրական եղանակով վինիլի քլորիդ ստանալու համար։

Առաջարկված է վինիլի քլորիդի և ստացվող կողմնակի նյութերի անալիզի քրոմատոգրաֆիական մեթոդ։

Քրոմատոգրաֆիական բաժանումը իրականացված է 40°-ում, 3 մետր երկարություն ունեցող սյունակում, 8% տրիկրեզիլֆոսֆատով ծծեցված Ջիկևյան հանքի աղյուսի (տրեպելի) վրա։

Նկարագրված է ացետիլենի կուպրոկատալիտիկ հիդրոքլորման լաբորատորիական սարքի սխեման։

ЛИТЕРАТУРА

1. *С. Арутюнян, С. Марутян*, Каучук и резина, 1937, № 2, 36.
2. *Н. Козлов*, ЖПХ, 10, 116 (1937).
3. *Р. М. Флид*, Изв. высших уч. завед., химия и хим. технол., 2, 946 (1959).
4. *Н. Г. Карапетян, А. С. Тарханян, Н. С. Лебедев, А. Н. Любимова*, НТС ГНТК СМ Арм.ССР, химия и хим. техн., № 1, 16 (1961).
5. *Г. К. Опарина, Р. Н. Гурский, В. Ф. Иванов, Л. В. Терентьева*, Тр. Всесоюзного научно-техн. совещания по состоянию производства, научно-исслед. и проектных проработок по винилхлориду, поливинилхлориду и сополимерам винилхлорида, г. Дзержинск, 1946, стр. 88.
6. *В. С. Этлис, А. П. Синеоков*, там же, стр. 67.
7. *Н. Г. Карапетян, А. С. Тарханян, А. С. Бахтамяч*, там же, стр. 82.
8. *Р. М. Флид*, там же, стр. 133.
9. *Р. М. Флид, Н. Ф. Алексеева, Т. Г. Хмелевская, Н. А. Гайдай*, Кин. и кат., 4, 698 (1963).
10. *R. Vestin, I. Cedergen, L. Arro*, Acta Chem. Scand., 17, 1093 (1963).
11. *Р. М. Флид*, ЖФХ, 32, 2339 (1958).
12. *О. А. Чалтыкян*, Купрокатализ, Айпетрат, Ереван, 1963, стр. 112—117.
13. *P. E. Lunn, P. A. Kobe*, Ind. Eng. Chem., 4, 633 (1954).
14. *K. Maemoto, N. Seike, M. Hirate*, Chem. of Polim., 15, 162, 660 (1958).
15. *R. Vestin, L. Arro*, Acta Chem. Scand., 17, 1225 (1963).
16. *А. С. Тарханян, В. В. Варта:ян*, НТС ГНТК СМ Арм.ССР, химия и хим. техн., № 1, 23 (1962).
17. *А. С. Тарханян*, Кандидатская диссертация, ЛГУ, 1953.