

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

III. О РАСТВОРИМОСТИ ПРОПАДИЕНА В ВОДНЫХ
 РАСТВОРАХ ХЛОРИСТОЙ МЕДИ

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

Изучены закономерности растворения пропадиена в 0,3 и 6,38 мол. солянокислых растворах хлористой меди и зависимости от их состава, парциального давления и температуры.

По кривым скорости растворения сделан вывод, что в катализаторе димеризации ацетилена пропадиен не претерпевает химических превращений. В катализаторе гидрохлорирования винилацетилена при 50° степень превращения пропадиена не превышает 0,1%.

Осуществляемый в настоящее время переход производства «наирита» на ацетилен, получаемый термоокислительным пиролизом метана, содержащий реакционноспособные ненасыщенные соединения: метилацетилен, пропадиен, дивинил, диацетилен и другие вещества, вызывает необходимость изучить взаимодействие этих примесей с каталитическими растворами синтеза винилацетилена и хлоропрена. В этом аспекте нами были проведены работы с метилацетиленом и дивинилом [1, 2].

В данной работе приводятся результаты исследования закономерностей растворения и степени превращения пропадиена в указанных растворах.

Экспериментальная часть

Пропадиен был получен из бромистого аллила [3] и по данным хроматографического анализа содержал примерно 80% пропадиена, 8% пропилена и 12% 2-бромпропилена. Низкотемпературной ректификацией на колонне Коха и Гильберата [4] пропадиен был освобожден полностью от указанных примесей.

Процесс растворения, обусловленный комплексобразованием ненасыщенных углеводородов с компонентами растворов, изучался в статических условиях по методике, описанной в работе [5]. Величина растворимости определялась по кинетической кривой: объем поглощенного газа в мл или молях (ось ординат) — время в минутах (ось абсцисс) путем экстраполирования ее прямолинейного участка на ось ординат. Выражение величины растворимости S дано в молях на 1000 г воды.

Растворимость пропадиена в слабо солянокислых растворах хлористой меди. Процесс растворения пропадиена был изучен в зависимости от его парциального давления, содержания хлористой меди и хлористого аммония и температуры. Состав исследуемых растворов приведен в таблице 1.

Таблица 1
Состав исследуемых растворов в молях
на 100 г воды

№ растворов	CuCl	NH ₄ Cl	HCl
1	0	9,88	0,2
2	2,36	9,88	0,2
3	4,72	9,88	0,2
4	5,90	9,88	0,2
5	8,03	9,88	0,2
6	2,84	5,26	0,2
7	2,84	7,01	0,2
8	2,84	9,88	0,2

Влияние парциального давления пропадиена на процесс его растворения изучалось в растворе 5 при 80°. Парциальное давление варьировалось в диапазоне 200—800 мм путем соответствующего изменения общего давления в системе с учетом давления паров воды, которое составляло 280 мм. Результаты опытов изображены на рисунке 1. Как видно из рисунка, растворимость пропадиена в изученном интервале 200—800 мм пропорциональна его парциальному давлению. Эта закономерность распространяется и на область малых парциальных давлений 0—200 мм, так как прямая линия проходит через начало координат. Отсюда можно сделать вывод, что в производственных условиях, при возможных парциальных давлениях пропадиена в газе 5—10 мм, количество растворенного пропадиена в катализаторе синтеза винилацетилену будет пропорционально его молярной доле.

Изменение растворимости в зависимости от содержания в растворе хлористой меди изучалось при постоянных количествах хлористого аммония, воды и хлористого водорода. Хлористая медь варьировалась от 0 до 8,03 молей. Опыты проводились при 60° и общем давлении 680 мм. Результаты этой серии опытов изображены на рисунке 2. Вид кривой рисунка указывает на экспоненциальную зависимость растворимости от содержания хлористой меди. При обработке полученных результатов в логарифмических координатах установлен порядок растворимости по хлористой меди, равный 1,6.

На рисунке 3 представлено изменение растворимости пропадиена от содержания хлористого аммония в растворах 6, 7 и 8 при 60° и общем давлении 680 мм, показывающее, что с увеличением концентрации хлористого аммония растворимость уменьшается по экспоненциальному за-

кону. В логарифмических координатах найденная зависимость представляла прямую линию, по тангесу угла наклона которой был установлен порядок растворимости, равный 1,5. Уменьшение растворимости с увеличением содержания в растворе хлористого аммония наблюдалось ранее для ацетилена, винилацетилена [5], метилацетилена [1] и дивинила [2] и, по-видимому, связано с явлением взаимного вытеснения хлорионов из купрохлоридных комплексов этими углеводородами при их растворении.

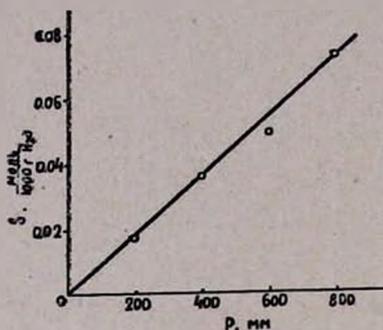


Рис. 1. Зависимость растворимости пропандиена от его парциального давления в слабо солянокислом растворе при 80°C.

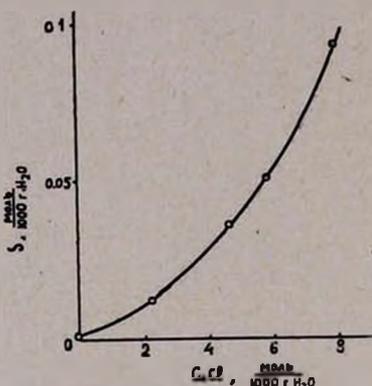


Рис. 2. Изменение растворимости пропандиена в слабо солянокислых растворах в зависимости от содержания хлористой меди при 60°C и общем давлении 680 мм.

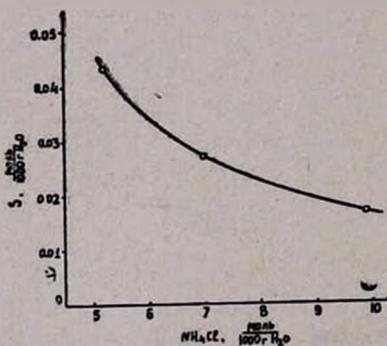


Рис. 3. Изменение растворимости пропандиена в слабо солянокислых растворах в зависимости от содержания хлористого аммония при 60°C и общем давлении 680 мм.

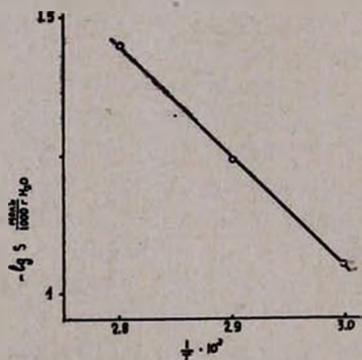


Рис. 4. Влияние температуры на растворимость пропандиена в растворе 5 при общем давлении 680 мм.

Влияние температуры на растворимость пропандиена в растворе 5 показано на рисунке 4. Как видно из рисунка, растворимость уменьшается с повышением температуры, что указывает на нестойкость образующихся комплексов. Это свойство комплексов очень важно для проведения производственного процесса регенерации каталитического раствора.

На рисунке 5 приведены кривые скорости растворения пропадиена—1 и ацетилена—2 в растворе 5 при 80° и общем давлении 680 мм.

Величины растворимости пропадиена и ацетилена составляют соответственно 0,0355 и 0,136 моль/1000 г H_2O . Скорость превращения ацетилена в продукты димеризации, гидратации и гидрохлорирования, определяемая, как принято [5, 6], по наклону прямолинейного участка кривой, составляет 0,0026 моль/мин., в то время как пропадиен не претерпевает указанных химических превращений, так как прямолинейный участок кривой идет параллельно оси абсцисс.

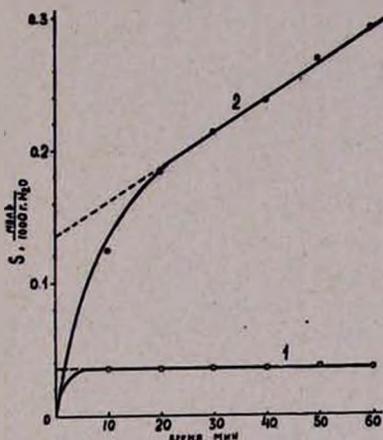


Рис. 5. Кривые скорости растворения пропадиена-1 и ацетилена-2 в растворе 5, при 80° и общем давлении 680 мм.

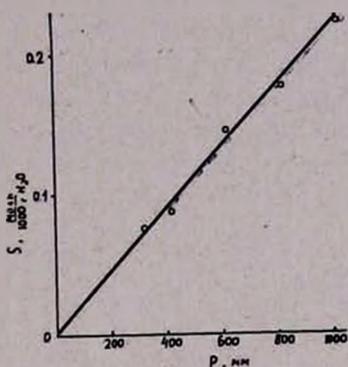


Рис. 6. Зависимость растворимости пропадиена от его парциального давления в сильно кислом растворе при 50° .

О растворимости пропадиена в сильно кислых растворах хлористой меди. Закономерности процесса растворения были изучены только в зависимости от двух факторов: парциального давления пропадиена и содержания хлористой меди. Варьирование температуры ($20-60^\circ$) и кислотности (6—14% HCl) не удалось, так как, даже при минимальном содержании в растворе хлористой меди (0,6—0,7 молей) происходило ее выпадение в осадок. Состав исследуемых растворов приведен в таблице 2.

Таблица 2

Состав растворов в молях на 1000 г воды

№ растворов	$CuCl$	HCl	$FeCl_3$
1 ¹	0,0	6,38	0,794
2 ¹	0,672	6,38	0,794
3 ¹	1,345	6,38	0,794
4 ¹	2,120	6,38	0,794
5 ¹	2,690	6,38	0,794

Парциальное давление пропадиена над раствором 5¹ варьировалось в диапазоне 320—1020 мм при 50°. Результаты представлены на рисунке 6. Из рисунка видно, что растворимость пропадиена подчиняется закону Генри не только в изученном пределе, но и в области 0—320 мм.

Влияние концентрации хлористой меди на растворимость (рисунок 7) выражено экспоненциальной кривой, которая в логарифмических координатах дает прямую линию с тангенсом угла наклона 1,3, характеризующим порядок растворимости по хлористой меди.

Как было показано выше, в слабо-кислых растворах порядок растворимости по хлористой меди составлял 1,6. Следовательно, при переходе от слабо-кислых к сильно-кислым растворам наблюдается уменьшение порядка растворимости, которое, по-видимому, определяется изменением состава комп-

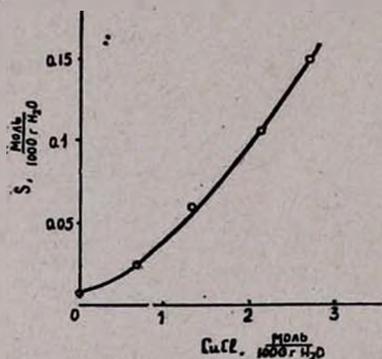


Рис. 7. Изменение растворимости пропадиена в зависимости от содержания хлористой меди в сильно солянокислых растворах при 50° и общем давлении 680 мм.

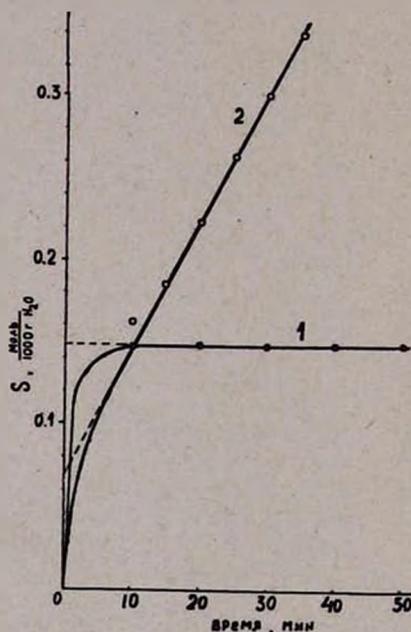


Рис. 8. Кривые скорости растворения: пропадиена—1 и винилацетилена—2 в сильно солянокислом растворе при 50° и общем давлении 680 мм.

лексных соединений в зависимости от кислотности. Аналогичный факт был отмечен для дивинила [2].

Для сравнения величины растворимости и степени превращения пропадиена и винилацетилена на рисунке 8 приведены кривые скорости растворения пропадиена—1 и винилацетилена—2 в растворе 5¹ при 50° и общем давлении 680 мм.

Растворимость пропадиена—0,1486 моль/1000 г H₂O примерно в 2 раза превышает растворимость винилацетилена—0,0697 мол/1000 г H₂O. Однако, степени их превращения в молярном растворе составляют соответственно 1 мл и 170 мл/мин.

Идентификация и количественная оценка продуктов превращения пропадиена в условиях синтеза винилацетиленов будут сообщены в последующей работе.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 19 VI 1967

**ՊԻՐՈՒԻԶԱՅԻՆ ԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ԽԱՌՆՈՒԿՆԵՐԻ ՎԱՐՔԸ
ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ԵՎ ՔՆՐԱՊՐԵՆԻ ԱՐԴՅՈՒՆԱՐԵՐԱԿԱՆ
ՍԻՆԹԵԶԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ԼՈՒՄՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ:**

III. ՊՂՆԵԻ ՔՆՐՈՒԿԻ ԶՐԱՅԻՆ ԼՈՒՄՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ՊՐՈՊԱԴԻԵՆԻ ԼՈՒՄԵԼՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ:

Ա. Ն. ԼՅՈՒԹԻՄՈՎԱ, Զ. Ս. ԹԱՐԽԱՆՅԱՆ և Ա. Ղ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ:

Ա մ փ ո փ ո տ մ

Ուսումնասիրված են պղնձի ջրորդի թույլ և ուժեղ աղաթթվային լուծույթներում պրոպագդիենի լուծվելու պրոցեսի օրինաչափությունները՝ կախված նրանց բաղադրությունից, պարցիալ ճնշումից և ջերմաստիճանից: Պարզված է, որ պրոպագդիենի լուծելիությունը ուղիղ համեմատական է նրա պարցիալ ճնշմանը: Ցույց է տրված, որ թույլ թթվային լուծույթներից ուժեղ թթվային լուծույթներին անցնելիս լուծելիության կարգն ըստ պղնձի ջրորդի նվազում է 1,6-ից մինչև 1,3:

Թույլ թթվային լուծույթներում պրոպագդիենի լուծելիությունը հակադարձ համեմատական է ամոնիումի ջրորդի պարունակության 1,5 աստիճանին:

Պարզված է, որ ջերմաստիճանը բարձրանալիս կոմպլեքսներն անկայուն են:

Լուծելիության արագության կորերից ելնելով արված է եզրակացություն, որ դիմերացման կատալիզատորի մեջ պրոպագդիենը փոփոխության չի ենթարկվում:

Վինիլացետիլենի հիդրոքլորման կատալիզատորի մեջ 50°-ում պրոպագդիենի փոխարկման աստիճանը չի անցնում 0,1%-ից:

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. А. С. Тарханян, А. Н. Любимова, А. К. Погосян, Арм. хим. ж., 21, 531 (1968).
3. Синтезы органических препаратов, сб. 1, ИЛ, Москва, 1949, стр. 191, 298; К. Вейганд. Методы эксперимента в органической химии, 2, ИЛ, Москва, 1950, стр. 356.
4. Э. Крель, Руководство по лабораторной ректификации, ИЛ, Москва, 1960, стр. 283.
5. А. С. Тарханян, Кандидатская диссертация, ЛГУ, 1953.
6. Л. В. Хажакян, ДАН Арм. ССР, 24, 67 (1957).