ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXII, № 5, 1969

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 542.955+547.314.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА В РАСТВОРАХ ХЛОРИСТОЙ МЕДИ. II.

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

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 20 II 1968

Изучена кинетика каталитического гидрохлорирования ацетилена в солянокислых растворах хлористой меди при 60 и 80°. Скорость реакции прямо пропорциональна первой степени концентрации хлористого водорода и обратно пропорциональна первой степени концентрации хлористого аммония.

Изучено влияние ряда хлоридов на каталитическое гидрохлорирование ацетилена в растворах хлористой меди. С увеличением гидратационного числа катиона второго хлорида скорость реакции возрастает. Изучено также изменение потенциала медного электрода в зависимости от концентрации компонентов катализатора. Получено эмпирическое уравнение скорости гидрохлорирования ацетилена.

Рис. 6, табл. 1, библ. ссылок 13.

В предыдущем сообщении [1] была показана зависимость скорости гидрохлорирования ацетилена в винилхлорид от парциального давления ацетилена, концентрации хлористой меди и температуры.

Литературные данные о влиянии концентрации хлористого водорода и хлористого аммония на скорость исследуемой реакции весьма скудны [2, 3]. По имеющимся сведениям, роль второго хлорида сводится только к повышению концентрации хлористой меди в каталитическом растворе путем комплексообразования [4]. Однако такой вывод несколько односторонен. Имеются отдельные высказывания о том, что введение хлорной меди или хлористого кальция в каталитический раствор приводит к некоторому повышению скорости гидрохлорирования ацетилена [5]. Однако, как показано в работе [6], хлорная медь, наоборот, подавляет скорость гидрохлорирования. По данным [3], увеличение концентрации хлористого аммония в каталитическом растворе приводит к уменьшению скорости реакции. Это объясняется отрицательным действием Cl^--иона на скорость гидрохлорирования ацетилена в растворах хлористой меди вследствие вытеснения ацетилена Cl^--ионами из купроацетиленового комплекса [7]. Этот процесс, а также процесс растворения хлористой меди в растворах хлоридов сопровождаются гидратационными явлениями [7—9], которые несколько вуалируются в сильнокислых растворах благодаря наличию большого количества хлористого водорода. Поэтому надо ожидать определенного влияния степени гидратации катиона второго хлорида на скорость образования винилхлорида.

Целью настоящей работы является изучение зависимости скорости гидрохлорирования ацетилена от концентраций хлористого водорода и хлористого аммония и от катионов ряда хлоридов.

Обсуждение экспериментальных данных

Эксперименты проводились при 60 и 80° по методике, описанной в [1]. При варьировании концентрации одного компонента каталитического раствора остальные факторы поддерживались постоянными. Суммарное давление паров воды и HCl (P_C) над каталитическими растворами определялось в статических условиях, а парциальное давление ацетилена (P_A) определялось путем вычета суммарного давления паров воды и HCl из общего давления над каталитическим раствором. Концентрации варьируемых компонентов приведены в молях на 1000 г воды, а скорость гидрохлорирования ацетилена в винилхлорид ($W_{вх}$) рассчитана в молях полученного продукта в час на 1000 г воды.

Влияние хлористого водорода. Исследование влияния хлористого водорода на скорость гидрохлорирования ацетилена проводилось при 60° на составах, содержащих 4,49 М CuCl, 4,49 М NH_4Cl, при изменении концентрации HCl от 2,74 до 10,96 М. Диапазон выбранных концентраций хлористого водорода в каталитическом растворе обусловлен реакцией димеризации ацетилена, заметно протекающей при содержании HCl менее 2,7 М и величиной парциального давления HCl над каталитическим раствором, резко возрастающего при содержании хлористого водорода выше 10 М. Постоянство концентрации HCl в отдельных опытах поддерживалось непрерывным пропусканием через раствор катализатора определенного количества HCl-газа.

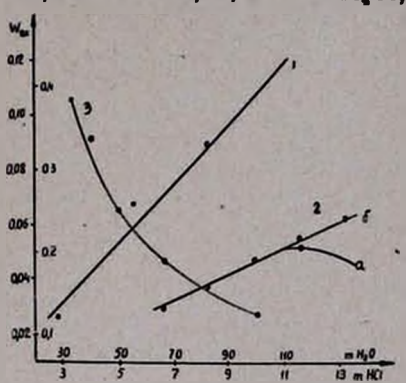

Рис. 1. Зависимость $W_{вх}$ от концентрации HCl при 60°: *1* — состав, содержащий NH_4Cl; *2* — состав без NH_4Cl; *3* — зависимость $W_{вх}$ от разбавления катализатора водой при 80° (внутренние цифры на координатах).

Как видно из рисунка 1 (кривая 1), получен порядок скорости реакции по концентрации хлористого водорода, близкий к первому.

Для упрощения исследуемой системы хлористый аммоний был исключен из состава каталитического раствора. При этом, вследствие уменьшения растворимости хлористой меди концентрация ее (для предотвращения выпадения в осадок) была уменьшена до 1,62 М, а концентрация HCl варьировалась от 6,58 до 13,16 М. Как видно из рисунка 1 (кривая 2а), в отсутствие хлористого аммония кривая зависимости $W_{вх}$ — концентрация HCl при высоких концентрациях последнего проходит через максимум.

Измерение давления паров воды и HCl над каталитическим раствором показало, что в области максимума полученной кривой и да-

лее значительно повышается давление паров HCl, вследствие чего (в силу постоянства общего давления над каталитическим раствором) происходит понижение парциального давления ацетилена, что в свою очередь приводит к понижению скорости образования винилхлорида согласно [1, 2]. В таблице 1 приведены результаты измерения суммарного давления паров воды и HCl над каталитическим раствором и соответствующие значения парциального давления ацетилена.

Таблица 1

Зависимость суммарного давления паров воды и HCl (P_C) и ацетилена (P_A) от концентрации HCl в каталитическом растворе, содержащем 1,62 М CuCl и 55,5 М воды при 60° и $P_{атм.} = 680$ *мм* рт. ст.

Концентрация HCl, М/1000 *г* воды	P_C, *мм* рт. ст.	P_A, *мм* рт. ст.
6,58	99,8	580,2
8,22	90	590
9,86	96,5	583,5
11,50	139	541
13,16	233	447

Вследствие пропорциональности скорости гидрохлорирования первой степени парциального давления ацетилена [1] при пересчете полученных количеств винилхлорида на постоянное P_A экспериментальная кривая 2а выпрямляется (рис. 1, кривая 2б). Итак, в обоих случаях получен первый порядок зависимости скорости гидрохлорирования ацетилена от концентрации хлористого водорода. Этот порядок реакции вытекает также из работы [2].

Парциальное давление HCl при концентрациях выше 6 М и 80° резко возрастает, вследствие чего становится весьма затруднительным поддерживание его постоянной концентрации в каталитическом растворе. При концентрациях хлористого водорода от 3 до 7 М также получается порядок скорости реакции, близкий к первому. Следует отметить, что повышение концентрации HCl выше 7 м при 80° связано с большой трудностью, вследствие чего зависимость $W_{вх}$ — концентрация HCl выше 7 М нами не исследована.

Другим доказательством наблюдаемого порядка зависимости скорости гидрохлорирования ацетилена от концентрации HCl являются результаты опытов, полученные при разбавлении каталитического раствора водой. Как видно из рисунка 1 (кривая 3), скорость реакции обратно пропорциональна первому порядку от разбавления каталитического раствора водой (переход к билогарифмическим координатам дает тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс, равный —1). Следует отметить, что растворимость ацетилена и комплексообразование с CuCl увеличивается пропорционально первой степени от разбавления каталитического раствора водой [7, 8]. Отрицательное же действие разбавления каталитического раствора водой на скорость образования винилхлорида следует объяснить тем, что при этом разбавляется активно действующий H^+-ион, присоединяющийся к активированному ацетилену.

Влияние хлористого аммония. Изучение влияния концентрации хлористого аммония проводилось на каталитических растворах следующих составов:

1. При 60°: CuCl — 5,06 М, HCl — 5,48 М, NH_4Cl — от 2,99 до 8,97 М.
2. При 80°: CuCl — 5,06 М, HCl — 5,48 М, NH_3Cl — от 4,48 до 8,97 М.

В исследуемом диапазоне изменения концентраций учитывалось также изменение парциального давления ацетилена (почти постоянное при 60° и несколько возрастающее с увеличением концентрации NH_4Cl при 80°).

При указанных температурах, как это видно из рисунка 2, скорость образования винилхлорида обратно пропорциональна первой степени от концентрации хлористого аммония (переход к билогарифмическим координатам показывает, что тангенс угла наклона прямых к оси абсцисс равен —1). Понижение $W_{вх}$ от увеличения концентрации хлористого аммония наблюдалось также в [2].

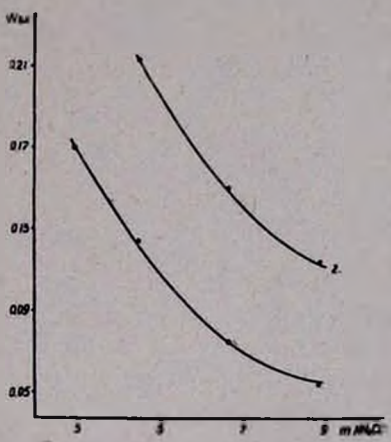

Рис. 2. Зависимость $W_{вх}$ от концентрации NH_4Cl при температуре *1* — 60; *2* — 80°.

Отрицательное действие хлористого аммония приписывается повышению концентрации Cl^--ионов в растворе, вследствие чего уменьшается растворимость ацетилена и его комплексообразование с хлористой медью [7, 8], приводящее также к уменьшению концентрации активного промежуточного соенения ацетилена с катализатором.

Доказательством действия HCl и NH_4Cl на скорость гидрохлорирования ацетилена в равных по величине и противоположных по знаку направлениях также может служить следующий экспериментальный факт. В каталитическом растворе проводилось одновременное изменение концентраций HCl и NH_4Cl таким образом, чтобы отношение $HCl : NH_4Cl$ оставалось постоянным. Испытывались катализаторы двух составов: в первом концентрация хлористой меди составляла 2,02 М, а концентрации HCl и NH_4Cl изменялись, соответственно, от 2,74 до 8,22 М и от 1,5 до 4,49 М при $HCl : NH_4Cl = 1{,}825$, а во второй концентрация хлористой меди составляла 4,04 М, а концентрации HCl и NH_4Cl изменялись, соответственно, от 2,74 до 5,48 М и от 3,74 до 7,50 М при $HCl : NH_4Cl = 0{,}732$. В обоих случаях скорость образования винилхлорида оставалась постоянной, равной, соответственно, 0,0360 и 0,0227 моль/час.

Было определено влияние концентрации водородных ионов на скорость образования винилхлорида путем эквивалентной замены в каталитическом растворе хлористого аммония на хлористый водород. Концентрация HCl повышалась от 3 до 10 М, концентрация NH_4Cl, соответственно, понижалась от 10 до 3 М. Как видно из рисунка 3 (кривая 1), при постоянной концентрации Cl^--ионов зависимость скорости образования винилхлорида от концентрации водородных ионов изменяется по экспоненциальной кривой. Полученная кривая в точности повторяет ход кривой зависимости коэффициента активности хлористого водорода в водном растворе (γ_{HCl}) от его концентрации. Использование цифровых данных γ_{HCl} [10] вместо концентрации хлористого водорода приводит к первому порядку скорости образования винилхлорида от γ_{HCl} (рис. 3, кривая 2).

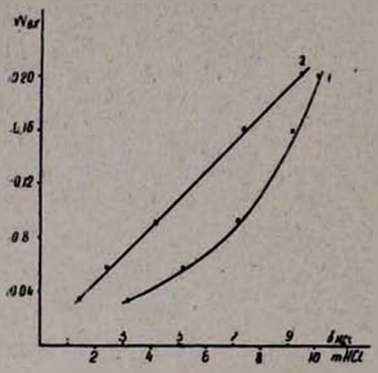

Рис. 3. Зависимость $W_{ВХ}$ от концентрации H^+-ионов при постоянной концентрации Cl^--иона при 60°. Состав катализатора: CuCl—3 М, HCl—от 3 до 10 М, NH_4Cl от 10 до 3 М: *1* — зависимость $W_{ВХ}$ от концентрации H^+-ионов; *2* — зависимость $W_{ВХ}$ от γ_{HCl}.

Противоположное действие H^+- и Cl^--ионов на скорость образования винилхлорида позволяет сделать вывод, что к активированному ацетилену сначала присоединяется протон, затем Cl^--ион. На электрофильность реакции присоединения HCl к ацетилену указывают также Беккер [11], де ла Мар и Болтон [12].

Влияние катиона второго хлорида. При 80° исследованы каталитические растворы состава CuCl — 4,04 М, HCl — 5,48 М, содержащие неорганические и органические хлориды—NH_4Cl, KCl, NaCl, LiCl, $CaCl_2$, $MgCl_2$ и солянокислые метил-, диметил- и триметиламины (МА·HCl, ДМА·HCl и ТМА·HCl, соответственно) в количестве 2,07 М.

Результаты опытов показывают, что скорость гидрохлорирования ацетилена зависит от гидратационного числа катиона второго хлорида. Значения гидратационных чисел катионов взяты из [13]. Как видно из рисунка 4, с возрастанием гидратационного числа катиона скорость реакции повышается. Это можно объяснить тем, что с увеличением гидратационного числа катиона уменьшается концентрация „свободной" воды, что согласуется с нашими экспериментальными данными, показывающими повышение скорости образования винилхлорида с понижением концентрации воды.

Исследование влияния концентрации второго хлорида на скорость реакции гидрохлорирования ацетилена показывает, что ход кривой $W_{ВХ}$ — концентрация второго хлорида также зависит от катиона последнего. В случае хлоридов со слабогидратированными катионами (солянокислые метиламины, KCl, NH_4Cl) скорость реакции

падает от повышения концентрации хлорида. В случае же хлоридов с сильногидратированными катионами (LiCl, $CaCl_2$, $MgCl_2$), как это видно из рисунка 5, скорость реакции даже возрастает, например, для LiCl, начиная с 5,5 М, для $CaCl_2$ — с 2,5 М.

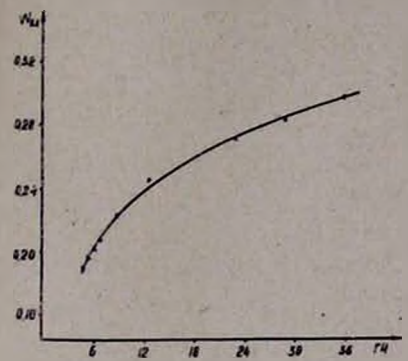

Рис. 4. Зависимость $W_{ВХ}$ от гидратационного числа (гч) катиона второго хлорида.

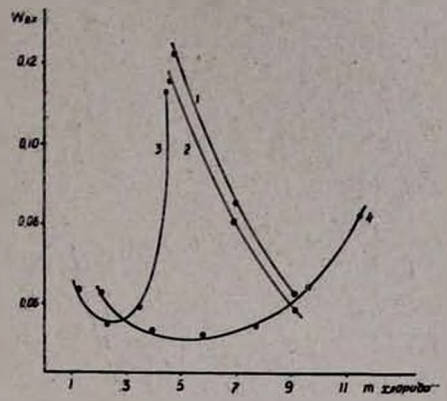

Рис. 5. Зависимость $W_{ВХ}$ от концентрации второго хлорида: *1* — NH_4Cl; *2* — МА·HCl; *3* — $CaCl_2$; *4* — LiCl.

Измерения давления паров над каталитическими растворами, содержащими хлориды со слабогидратированными катионами, показывают сравнительно небольшие изменения суммарного давления паров воды и HCl, в то время как давление паров над каталитическими растворами, содержащими хлориды с сильногидратированными катионами, проходя через минимум, резко возрастает (рис. 6). Такое различное поведение слабо- и сильногидратированных хлоридов в солянокислых растворах хлористой меди можно объяснить на основе наблюдаемых гидратационных явлений. Падение скорости реакции при введении в каталитический раствор хлоридов со слабогидратированными катионами объясняется нами тем, что при этом превалирует отрицательное действие Cl^--ионов. Возрастание скорости реакции гидрохлорирования ацетилена от увеличения концентрации хлоридов с сильногидратированными катионами (LiCl, $CaCl_2$, $MgCl_2$) можно объяснить понижением концентрации „свободной" воды, приводящим к резкому возрастанию активности водородных ионов в каталитическом растворе, перекрывающей отрицательное действие Cl^--ионов.

То, что главную роль в описанном процессе играют гидратационные явления, сводящиеся в конечном счете к повышению активности хлористого водорода (H^+-ионов) в каталитическом растворе, подтверждает и тот факт, что, уменьшая количество воды в солянокислом растворе хлористой меди и хлористого аммония, можно добиться тех же результатов, что и при введении сильногидратированных хлоридов.

Для определения активности ионов Cu^+ в исследованных растворах был измерен потенциал медного электрода (ПМЭ). Как и

следовало ожидать, ПМЭ растет с увеличением концентрации CuCl от разбавления катализатора водой и, наоборот, уменьшается с увеличением концентраций HCl и NH_4Cl. Вместе с тем, при изменении концентрации одного из компонентов каталитического раствора изменяются активности остальных компонентов в результате комплексообразования и гидратационных явлений [7]. С другой стороны, с повышением концентрации HCl ПМЭ падает, но скорость реакции растет, в то время как при разбавлении катализатора водой ПМЭ растет, а скорость реакции падает. Эти явления затрудняют применение ПМЭ в качестве мерила активности каталитического раствора для определения скорости образования винилхлорида.

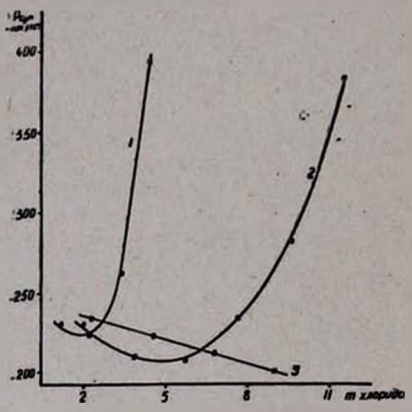

Рис. 6. Зависимость суммарного давления паров воды и HCl (P_C) от концентрации второго хлорида: *1* — $CaCl_2$; *2* — LiCl, *3* — NH_4Cl.

Как уже указывалось [1], при постоянных значениях температуры и концентраций хлористого водорода и хлористого аммония скорость реакции гидрохлорирования может быть выражена уравнением

$$W_{вх} = K' \cdot P_A [CuCl]^2. \qquad (1)$$

Полученные в предыдущем сообщении [1] и в настоящей работе закономерности можно обобщить в эмпирическое уравнение скорости реакции гидрохлорирования ацетилена в зависимости от концентрации всех компонентов каталитического раствора при постоянной температуре:

$$W_{вх} = k \frac{P_A [CuCl]^2 [HCl]}{[NH_4Cl]}, \qquad (2)$$

где k — постоянная при данной температуре.

Расчет постоянной k по уравнению (2) дает вполне удовлетворительное совпадение как в отдельных сериях опытов, так и между различными сериями. Дальнейшее уточнение уравнения (2) с помощью коэффициентов активностей компонентов каталитического раствора, что представляет известную трудность, будет проведено в последующих работах.

ԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՀԻԴՐՈՔԼՈՐՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊՂՆՁԻ ՄՈՆՈՔԼՈՐԻԴԻ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ. II.

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

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Ուսումնասիրված է ացետիլենի հիդրոքլորման ռեակցիայի կինետիկան 60 և 80°-ներում պղնձի մոնոքլորիդների լուծույթներում։ Ցույց է տրված,

որ ռեակցիայի արագությունն ուղիղ համեմատական է HCl-ի կոնցենտրացիայի առաջին աստիճանին և հակադարձ համեմատական NH_4Cl-ի կոնցենտրացիայի առաջին աստիճանին։ Ցույց է տրված նաև, որ երկրորդ քլորիդը կատալիտիկ լուծույթներում ազդում է ացետիլենի հիդրոքլորման ռեակցիայի արագության վրա, կախված իր կատիոնի հիդրատացման թվից։ Վերջինիս աճի հետ ռեակցիայի արագությունը մեծանում է։

Ուսումնասիրված է պղնձի էլեկտրոդի պոտենցիալի փոփոխությունը կախված կատալիտիկ լուծույթի կոմպոնենտների կոնցենտրացիայից։

Փորձնական արդյունքներից հետևում է ռեակցիայի արագությունն արտահայտող հետևյալ էմպիրիկ հավասարումը՝

$$W_{\text{вх}} = k\frac{P_A[CuCl]^2[HCl]}{[NH_4Cl]},$$

ЛИТЕРАТУРА

1. *Л. А. Гаспарян, Н. Г. Карапетян, А. С. Тарханян, Р. М. Мнацаканян, Т. К. Манукян, М. Г. Иерусалимская*, Арм. хим. ж., 21, 669 (1968).
2. *Р. М. Флид* и др., Кинетика и катализ, 4, № 5, 698 (1963).
3. *Н. Г. Карапетян, А. С. Тарханян, Н. С. Лебедев, А. Н. Любимова*, НТС ГНТК СМ АрмССР, химия и хим. технол., 1, 16 (1961).
4. *С. Арутюнян, С. Марутян*, Каучук и резина, 2, 36 (1937).
5. *О. А. Чалтыкян*, Купрокатализ, Айпетрат, Ереван, 1963, стр. 113—114.
6. *К. А. Кургинян, Р. Г. Карапетян*, Арм. хим. ж., 20, 705 (1967).
7. *А. С. Тарханян*, Диссертация, ЛГУ, 1953.
8. *R. Vestin, C. Löfman*, Acta Chem. Scand., 7, № 2, 398 (1953).
9. *А. С. Тарханян*, Арм. хим. ж., 21, 825 (1968).
10. Справочник химика, т. 3, 1964.
11. *Г. Беккер*, Введение в электронную теорию органических реакций, Изд. „Мир", Москва, 1965, стр. 139, 400—402.
12. *П. де ла Мар, Р. Болтон*, Электрофильное присоединение к ненасыщенным системам, Изд. „Мир", Москва, 1968, стр. 253.
13. РЖХ, 1963, 14Б763; РЖХ, 1963, 17Б435.