

УДК 547. 314.2 : 546.561.541.8

ИССЛЕДОВАНИЕ МАКРОКИНЕТИКИ ДИМЕРИЗАЦИИ
АЦЕТИЛЕНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ХЛОРИСТОЙ
МЕДИ И ХЛОРИСТОГО АММОНИЯ. II

А. С. ТАРХАНЯН и М. А. ВАРДАНЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 20 IV 1976

В проточной системе при контакте ацетилена с жидким катализатором в пенном режиме определены закономерности макропроцессов скорости образования винилацетилена и побочных продуктов—дивинилацетилена и ацетальдегида в водном растворе хлористой меди и хлористого аммония различной концентрации, кислотности и рН раствора, влияние температуры и парциального давления ацетилена над катализатором. Изменения параметров процесса катализа проведены в пределах, имеющих промышленное значение.

Рис. 1, табл. 1, библиографических ссылок 10.

Каталитический процесс димеризации ацетилена в винилацетилен в водных растворах хлористой меди и хлористого аммония применяется в многотоннажном производстве хлоропренового каучука [1—3].

Кинетике макропроцесса димеризации ацетилена посвящен ряд работ [4—6].

Цель настоящей работы—исследование макрокинетики процесса димеризации ацетилена в зависимости от концентрации компонентов катализатора.

Экспериментальная часть

Катализатор готовили из химически чистых реактивов, в реакторе в струе ацетилена из заводской линии. Фильтр Шотта № 1, впаянный в дно реактора, обеспечивал пенный режим взаимодействия ацетилена с жидким катализатором, вследствие чего уровень катализатора в реакторе повышался в 5—6 раз, по сравнению со спокойным состоянием. Во избежание уноса катализатора в виде пены верхняя часть реактора имела расширение для гашения пены.

Для получения преимущественно винилацетилена катализатор продували избыточным количеством ацетилена в 5—10-кратном объеме, обеспечивая непрерывный вывод из зоны реакции продуктов превращения ацетилена. Анализ реакционных газов на содержание винилацетилена и других продуктов производили при помощи ГЖХ и путем конденсации при низкой температуре (-78°) и соответствующей фракционной раз-

гонкой конденсата для прямого определения количества полученного винилацетилена и других продуктов [7].

По окончании опыта при 60—65° определяли рН каталитического раствора рН-метром «ЛПУ-01». Параллельно определяли его кислотность, выражаемую в весовых процентах HCl, методом титрования щелочью [8]. В тех случаях, когда раствор катализатора димеризации ацетилена содержит осадки, определяемая по этой методике кислотность оказывается отрицательной.

Исследование влияния концентрации водородных ионов на процесс катализа при постоянстве концентрации хлор-ионов достигалось путем замены части хлористого аммония в основном составе катализатора (CuCl—35 г, NH₄Cl—20 г, H₂O—45 мл) на эквивалентное количество хлористого водорода. Для получения раствора с отрицательной кислотностью ацетилен подавали в реактор со скоростью 20 л/час в течение 5 мин., затем по вводу ацетилена подавали соответствующее количество аммиака в течение 5 мин. Аммиак, вступая в реакцию с хлористым водородом, выделившимся в результате образования ацетиленидов меди, образует хлористой аммоний.

Изучение влияния скорости пропускания ацетилена с составом катализатора CuCl—35 г, NH₄Cl—20 г, 45 мл 0,01 н HCl, при 80° и 0,921 ат общего давления газов над каталитическим раствором на ход реакции показало, что с повышением скорости пропускания ацетилена через катализатор от 10 до 30 л/час скорости образования винилацетилена и ацетальдегида увеличиваются на 13% за счет соответствующего увеличения парциального давления ацетилена над катализатором. Это является показателем того, что контакт ацетилена с жидким катализатором проводился в кинетической области и полученные данные достаточно удовлетворительно отражают закономерности в этой области. При этом скорость образования дивинилацетилена, наоборот, уменьшается на 38%. Это является экспериментальным подтверждением схемы Ньюленда о том, что образование полимеров ацетилена происходит в результате последовательных реакций [1, 2].

С повышением температуры выше 65° скорость образования винилацетилена медленно увеличивается, проходя через максимум при 80°. Как известно [9, 10], с повышением температуры на каждые 20° растворимость ацетилена уменьшается в 2 раза.

Выше 80° уменьшение парциального давления и растворимости ацетилена не компенсируется соответствующим ростом скорости микропроцессов, что приводит к уменьшению наблюдаемой скорости образования винилацетилена. С повышением температуры от 65 до 90° скорость образования ацетальдегида монотонно возрастает в 3 раза.

Из рисунка видно, что скорость образования винилацетилена проходит через максимум около рН 0,25 или минус 0,03 вес. % HCl. Выше и ниже этой кислотности скорость образования винилацетилена очень быстро уменьшается, доходя до нуля. Скорость образования дивинилацетилена симбатно скорости образования винилацетилена. Скорость

образования ацетальдегида также проходит через максимум при 2,5—3% HCl.

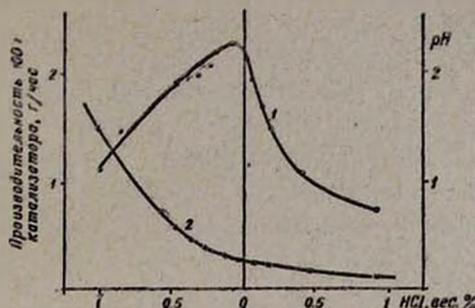


Рис. Изменение производительности катализатора в зависимости от концентрации HCl и рН, при 80°; 1 — скорость образования винилацетилена, 2 — рН катализатора.

Таблица

Влияние состава катализатора и парциального давления ацетилена на процесс катализа при 80°С и скорости пропускания ацетилена 20 л/час на 100 г катализатора. Константы скорости образования ВА, ДВА и АА

Состав катализатора, моли			Парциальное давление, ат			Получен, моли/час			Константы скорости образования, 10 ³		
H ₂ O	NH ₄ Cl	CuCl	H ₂ O	C ₂ H ₂	C ₄ H ₄	C ₄ H ₄	C ₆ H ₆	C ₂ H ₄ O	C ₄ H ₄	C ₆ H ₆	C ₂ H ₄ O
55,51	8,265	6,732	0,578	0,518	0,0212	0,622	0,0339	0,0408	32,6	83,8	2,07
55,51	8,265	7,843	0,393	0,492	0,0316	0,928	0,0517	0,0575	37,7	66,8	2,10
55,51	8,265	8,511	0,395	0,482	0,0384	1,119	0,0603	0,0569	39,4	55,6	2,01
55,51	8,265	9,470	0,395	0,482	0,0384	0,121	0,0616	0,0571*			
55,51	7,621	7,843	0,390	0,491	0,0354	1,031	0,0606	0,0584	35,7	59,3	2,02
55,51	9,665	7,843	0,363	0,532	0,0214	0,613	0,0306	0,0457	31,45	73,6	2,35
46,86	8,265	7,843	0,376	0,514	0,0271	0,947	0,0453	0,0457	36,7	64,7	1,79
55,51	8,265	7,843	0,393	1,068	0,0773	1,739	0,1693	0,0905	32,5	41,0	1,98
								Среднее	35,1	63,2	2,04

* Получен осадок CuCl.

На основании полученных данных (табл.) выведены приближенные эмпирические формулы скорости образования винилацетилена (ВА), дивинилацетилена (ДВА) и ацетальдегида (АА), соответственно:

$$W_{ВА} = K_1 \frac{(CuCl)^2 \cdot P_{C_2H_2} \cdot H_2O}{(NH_4Cl)^2 \cdot Y(H^+)}$$

$$W_{ДВА} = K_2 \frac{(CuCl)^2 \cdot P_{C_2H_2} \cdot P_{C_2H_4} \cdot H_2O}{(NH_4Cl)^2 \cdot Y(H^+)}$$

$$W_{AA} = K_3 \frac{(C_{CuCl})^2 \cdot P_{C_2H_2} \cdot \gamma(H^+)}{(NH_4Cl)^2 \cdot H_2O}$$

где $P_{C_2H_2}$, $P_{C_2H_4}$ — парциальные давления ацетилена и винилацетилена. (H^+) — сложные функции от концентрации водородных ионов, причем разные для образования ВА, ДВА и АА. Эти формулы пригодны в интервале 25—90°. В таблице приведены результаты подсчета констант скоростей их образования. При этом члены, выражающие концентрацию водородных ионов, исключены из этих формул, учитывая, что при изменении других компонентов концентрация водородных ионов изменялась незначительно.

ՊՎՆՁԻ ՄՈՆՈՔԼՈՐԻԴԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԻ ՔԼՈՐԻԴԻ ԶՐԱՅԻՆ
ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ԴԻՄԵՐՄԱՆ
ՄԱԿՐՈԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Հ. Ս. ԹԱՐԽԱՆՅԱՆ Լ Մ. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ պղնձի մոնոքլորիդի և ամոնիումի քլորիդի լուծույթներում ացետիլենից վինիլացետիլենի, դիվինիլացետիլենի և ացետալդեհիդի առաջացման արագությունն ուղիղ համեմատական է $\left[\frac{CuCl}{NH_4Cl} \right]^2$ վերցրած ջրի քանակին և ացետիլենի պարցիալ ճնշմանը լուծույթում: Նշված միացություններից վինիլացետիլենի, դիվինիլացետիլենի առաջացման արագության կորն անցնում է մաքսիմումով pH 0,2—0,5 տիրույթում, մինչդեռ ացետալդեհիդի առաջացման արագության կորն անցնում է մաքսիմումով 2,5—3 կշն. % թթվայնության դեպքում:

STUDIES OF MACROKINETICS OF ACETYLENE DIMERIZATION IN AQUEOUS SOLUTIONS OF CUPROUS AND AMMONIUM CHLORIDES

H. S. TARKHANIAN and M. H. VARDANIAN

The macrokinetics of acetylene dimerization has been investigated in catalytic solutions, in a continuous stream of acetylene and under forming conditions. It has been shown that the reaction of vinylacetylene, divinylacetylene, and acetaldehyde formation is directly proportional to $\left[\frac{CuCl}{NH_4Cl} \right]^2$, the partial pressure of acetylene in solution, and the initial amount of water.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. A. Nieuwland, W. S. Calcott F. B. Downing, A. S. Carter, J. Am. Chem. Soc., 53, 4197 (1931).
2. Ю. Ньюланд, Р. Фогт, Химия ацетилена, Изд. М., 1947.
3. А. Л. Клебанский, Л. Г. Цюрих, И. М. Долгопольский, Изд. АН СССР, ОХН, 2, 189 (1935).
4. H. Schmitz, H. Schumacher, Z. Elektrochem., 45, 503 (1939).
5. О. Н. Темкин, Р. М. Флид, Г. К. Шестаков, А. Ермаков, Г. Ф. Тихонов, Л. И. Яровая, В. Г. Михальченко, Кин. и кат., 10, 1230 (1969).
6. Г. К. Шестаков, Г. Ф. Тихонов, О. Н. Темкин, Р. М. Флид, И. Ш. Гершензон, С. М. Браиловский, С. И. Должникова, Кин. и кат. 11, 875 (1969).
7. W. J. Redbteplak, Heupic, Mikrochim. Acta, 3, 177 (1931).
8. А. С. Тарханян, В. В. Вартамян, НТС ГНТК СМ Армянской ССР, Химия и химическая техн., № 1, 23 (1962).
9. А. С. Тарханян, Арм. хим. ж., 32, (1979).
10. С. А. Вартамян, Н. Г. Карапетян, С. К. Пиренян, Н. Г. Манасян, Ж. П. Манвелян, А. С. Тарханян, А. Н. Любимова. Изв. АН Арм. ССР, ХН, 14, 565 (1961).