

УДК 547.314.2'361.2 : 542.944.5.546.562

## ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРИСТОЙ МЕДИ

Л. А. ГАСПАРЯН, Т. К. МАНУКЯН, С. С. КАЗАЗЯН, М. Г. ГАЛОЯН,  
 И. И. ОГАНЕСЯН, А. С. ТАРХАНЯН и Н. Г. КАРАПЕТЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 19 II 1981

Исследованы закономерности купрокаталитического гидрохлорирования ацетилен-а в апротонных растворителях. На основании полученных данных выведено эмпири-ческое уравнение скорости образования винилхлорида.

Рис. 6, библиографические ссылки 18.

Превращения ацетиленовых соединений в водных растворах хло-ристой меди, имеющие промышленное значение, достаточно широко ис-следованы [1—5]. Растворы хлористой меди в неводных апротонных растворителях, таких как диметилформамид и N-метилпирролидон, мо-гут успешно применяться в химической промышленности, однако иссле-дований закономерностей превращений ацетиленовых соединений в по-добных растворах в литературе не имеется.

Целью настоящей работы является определение скорости гидро-хлорирования ацетилен-а в растворах хлористой меди в неводных и сме-шанных с водой солянокислом диметилформамиде (ДМФ·HCl) и N-метилпирролидоне (N-МП·HCl) и их сравнение с результатами, полу-ченными в водной среде.

До изучения кинетических закономерностей гидрохлорирования ацетилен-а целесообразно было исследовать взаимодействие компонен-тов каталитической системы (ДМФ, N-МП, CuCl, HCl) и растворимость ацетилен-а в ней.

Оказалось, что при получении гидрохлоридов ДМФ и N-МП к мо-лекуле амида присоединяется не одна, а две молекулы HCl. Присоеди-нение первой молекулы HCl с выделением более 10 ккал/моль энергии [6] приводит к образованию кристаллических гидрохлоридов. При даль-нейшем пропускании HCl кристаллы постепенно превращаются в жид-кость без заметного выделения тепла. При введении в жидкий гидрохло-рид эквимолярного количества амида жидкость мгновенно переходит в кристаллическое состояние [5]. Проведенные весовой и объемный анализы показывают, что в жидких гидрохлоридах молярное отноше-

ние HCl: ДМФ и HCl:N-МП равно 2:1, а в кристаллических—1:1. Продувка жидких гидрохлоридов сужим азотом или их нагревание до 80—90° понижает отношение HCl:ДМФ и HCl:N-МП с 2:1 до 1:1, что указывает на очень слабую связь второй молекулы HCl с амидами.

Предположение о том, что вторая молекула HCl попросту «физически» растворяется в кристаллических гидрохлоридах не объясняет изменения агрегатного состояния системы.

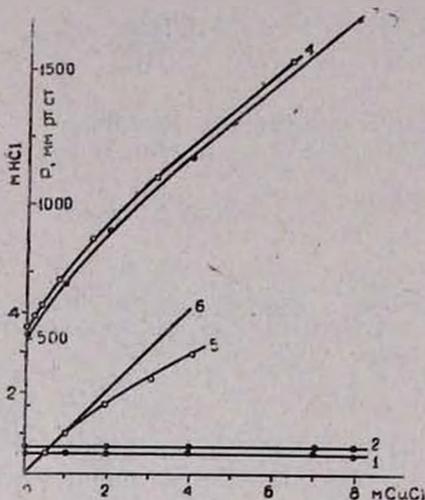


Рис. 1. Зависимость парциального давления HCl и HCl + H<sub>2</sub>O над каталитическими растворами от концентрации CuCl при 60°: 1—водный, 2—смешанный (вода + N-МП·HCl), 3 и 4—неводные растворы (N-МП·HCl и ДМФ·HCl); 5—зависимость количества вытесненного HCl от концентрации CuCl в неводном растворе ДМФ·HCl (6—расчетная кривая).

Измерение парциального давления паров воды и HCl над водными, смешанными (вода+гидрохлорид) и неводными растворами при повышении концентрации CuCl показало (рис. 1), что в первых двух купрокаталитических системах изменения парциального давления не наблюдается (кр. 1, 2), в то время как парциальное давление HCl над неводными растворами резко возрастает (кр. 3, 4). Методом титрования 0,1 N щелочью определено, что 1 моль CuCl вытесняет из гидрохлорида 1 моль HCl (рис. 1, кр. 5). Эти результаты не могут быть объяснены обычными представлениями о комплексобразовании в водных растворах соляной кислоты [3, 7, 8], согласно которым анионные комплексы хлористой меди ( $H^+CuCl_2^-$ ,  $H_2^+CuCl_3^{2-}$ ,  $H^+Cu_2Cl_3^-$ ) образуются вследствие связывания HCl, что должно привести к понижению парциального давления HCl над раствором. Повышение же парциального давления HCl над неводными растворами CuCl можно представить схемой



в которой предполагается взаимодействие HCl и CuCl с карбонильной группой амида [6].

Некоторое отклонение кр. 5 рис. 1 от первого порядка при высоких концентрациях CuCl обусловлено, по-видимому, частичным растворе-

нием  $\text{HCl}$  из-за повышения давления до 1000—1200 мм рт. ст. В смешанных же средах  $\text{HCl}$  поглощается водой, а  $\text{CuCl}$  может связывать ее путем комплексообразования.

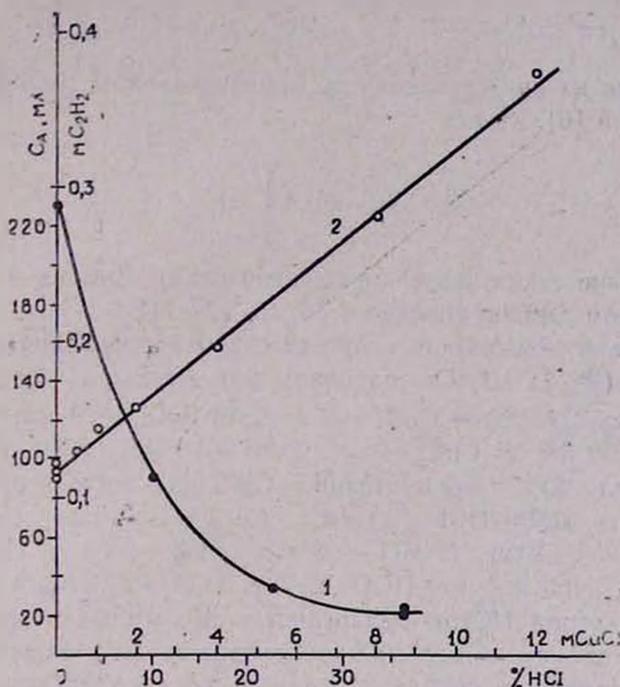


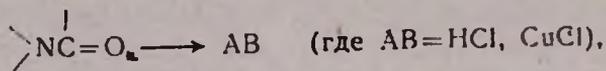
Рис. 2. Зависимость растворимости ацетилена от концентрации  $\text{HCl}$  (1) и  $\text{CuCl}$  (2) в ДМФ· $\text{HCl}$  при  $60^\circ$  и 760 мм рт. ст.

Растворимость ацетилена в ДМФ и N-МП резко понижается с повышением концентрации  $\text{HCl}$  (рис. 2, кр. 1). Это объясняется тем, что ацетилен образует более слабую водородную связь [9] с карбонильным кислородом амида, чем  $\text{HCl}$  [6], вследствие чего не в состоянии вытеснить его из гидрохлорида в отличие от  $\text{CuCl}$ . При введении  $\text{CuCl}$  в гидрохлорид ДМФ растворимость ацетилена возрастает прямо пропорционально повышению концентрации  $\text{CuCl}$ , как и в водных растворах (рис. 2, кр. 2). Расчет показывает, что на 50 молей  $\text{CuCl}$  приходится 1 моль растворенного ацетилена.

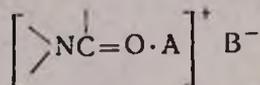
Анализ ИК спектров\* соединений ДМФ и N-МП с  $\text{HCl}$ ,  $\text{CuCl}$  и  $\text{C}_2\text{H}_2$ , показывает уширение полосы поглощения  $\text{C}=\text{O}$  группы  $1600\text{--}1700 \text{ см}^{-1}$  и появление ее обертонов в области  $3400 \text{ см}^{-1}$ , отсутствующих в спектрах молекул ДМФ и N-МП [5]. Это указывает на присоединение  $\text{HCl}$ ,  $\text{CuCl}$  и  $\text{C}_2\text{H}_2$  у карбонильного кислорода, являющегося донором электронов, что подтверждается рядом авторов [6, 10—14], причем, координация как  $\text{HCl}$  [11], так и  $\text{AgCl}$  [12] по кислороду  $\text{C}=\text{O}$  группы протекает с сохранением одной и той же конфигурации. В об-

\* Авторы благодарят К. А. Ордухания за помощь в работе.

щем виде соединения  $\text{HCl}$  и  $\text{CuCl}$  с ДМФ и N-МП можно представить в следующем виде:



или же, исходя из представления об ионизированном состоянии подобных соединений [6], в виде



Образование таких связей между кислотами Льюиса и карбонильным кислородом амидов описано в [6, 10, 12—14].

Исследована зависимость скорости гидрохлорирования ацетилена в винилхлорид ( $W_{\text{вх}}$ ). 1) От парциального давления ацетилена ( $P_A$ ) на катализаторах состава:  $\text{CuCl} - 8 \text{ г}$ , ДМФ· $\text{HCl} - 20 \text{ мл}$ ;  $\text{CuCl} - 8 \text{ г}$ , N-МП· $\text{HCl} - 20 \text{ мл}$  и  $\text{CuCl} - 6 \text{ г}$ , ДМФ —  $10 \text{ мл}$ , 35% соляной кислоты —  $24,4 \text{ мл}$ . 2) От концентрации  $\text{CuCl}$  на катализаторах состава:  $\text{CuCl} - 1-8 \text{ г}$ , ДМФ· $\text{HCl} - 20 \text{ мл}$ ;  $\text{CuCl} - 2-20 \text{ г}$ , N-МП· $\text{HCl} - 20 \text{ мл}$ ;  $\text{CuCl} - 5-40 \text{ г}$ , N-МП —  $20 \text{ мл}$ ,  $\text{HCl} - 16,4 \text{ г}$ ,  $\text{H}_2\text{O} - 30,2 \text{ г}$ ;  $\text{CuCl} - 1-8 \text{ г}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl} - 3 \text{ г}$ ,  $\text{HCl} - 2,45 \text{ г}$ ,  $\text{H}_2\text{O} - 20 \text{ г}$  (для сравнения). 3) От концентрации  $\text{HCl}$  на аналогичных смешанных и неводных катализаторах, причем в первых концентрация  $\text{HCl}$  варьировалась от 6,76 до 13,85 молей, в неводных же — от 2,6 до 12,65 молей.

Как видно из рис. 3, в неводных и смешанных растворах  $\text{CuCl}$  скорость гидрохлорирования ацетилена имеет первый порядок по  $P_A$  (тангенс угла наклона прямых к оси абсцисс равен 1), как и в водных растворах  $\text{CuCl}$  [1] и хлорной ртути [15].

Во всех случаях скорость реакции прямо пропорциональна квадрату концентрации  $\text{CuCl}$  (рис. 4). Это указывает на то, что в водных, неводных и смешанных растворах в активном промежуточном комплексе необходимо присутствие двух атомов одновалентной меди.

В смешанных растворах  $\text{CuCl}$ , как видно из рис. 5, зависимость  $W_{\text{вх}}$  от концентрации  $\text{HCl}$  подчиняется тем же закономерностям, что и в водных солянокислых растворах  $\text{CuCl}$  [2] — получен практически первый порядок (тангенс угла наклона прямой 1,07). В неводных же растворах  $\text{CuCl}$  получена сложная экстремальная кривая (рис. 6, кр. 1), ход которой показывает, что с повышением концентрации  $\text{HCl}$  скорость реакции проходит через максимум в области низкой кислотности, затем резко возрастает, причем порядок скорости гидрохлорирования на втором участке является, по-видимому, квадратичным. Это различие в наблюдаемом порядке скорости реакции от концентрации  $\text{HCl}$  в водной и неводной средах, возможно, обусловлено особенностью сольватирующей способности диполярного апротонного растворителя, в котором катион ( $\text{H}^+$ ) сольватируется легко, а анион ( $\text{Cl}^-$ ) остается практически

свободным [16]. Кроме того,  $\text{CuCl}$  в гидрохлоридах ДМФ или N-МП, по всей видимости, связывается в комплекс не с  $\text{Cl}^-$ -ионами, а с молекулами растворителя, которые являются более сильными лигандами. Поэтому и не наблюдается отрицательного действия  $\text{Cl}^-$ -ионов на скорость реакции вследствие взаимного вытеснения этилена и  $\text{Cl}^-$ -иона из активного промежуточного комплекса, имеющее место в водных растворах  $\text{CuCl}$  [8]. Все это позволяет приписать квадратичный порядок скорости реакции от концентрации  $\text{HCl}$  аналитической концентрации  $\text{H}^+$ -ионов [2, 17, 18].

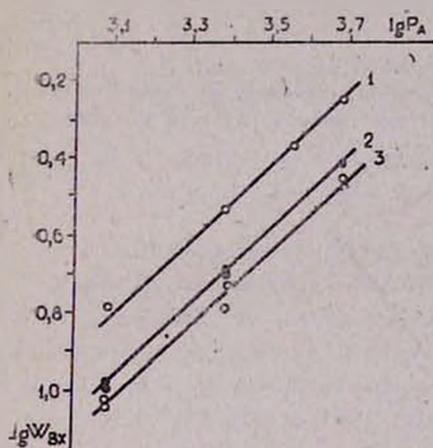


Рис. 3. Зависимость скорости гидрохлорирования ацетилена от  $P_A$  в каталитических растворах, содержащих: ДМФ·HCl (1), N-МП·HCl (2) и ДМФ·HCl +  $\text{H}_2\text{O}$  (3).

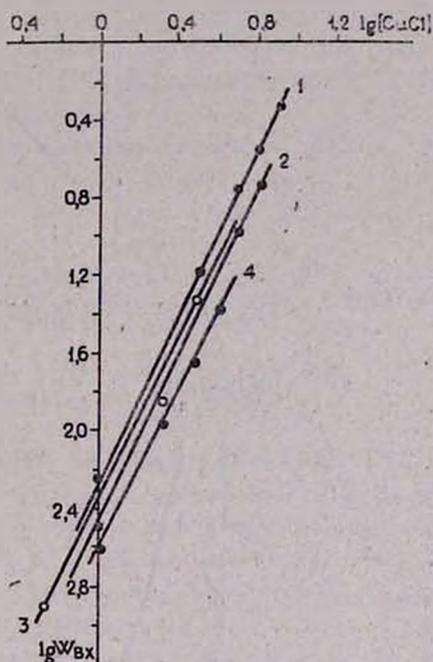


Рис. 4. Зависимость скорости гидрохлорирования ацетилена от концентрации  $\text{CuCl}$  в каталитических растворах, содержащих: N-МП·HCl при  $80^\circ$  (1), N-МП·HCl +  $\text{H}_2\text{O}$  при  $60^\circ$  (2), ДМФ·HCl при  $60^\circ$  (3) и  $\text{H}_2\text{O}$  + HCl при  $60^\circ$  (4).

Отметим, что при низких концентрациях HCl наблюдается димеризация ацетилена в винилацетилен (рис. 6, кр. 2), скорость которой резко понижается до нуля на том же участке, где кривая скорости образования винилхлорида начинает резко возрастать. Согласно [8, 3, 4], в водных растворах  $\text{CuCl}$  образование винилацетилена происходит благодаря наличию ацетиленидных или полуацетиленидных купрокомплексов, концентрация которых резко понижается с повышением концентрации HCl в каталитическом растворе. Однако трудно представить, что при низких концентрациях HCl образование винилхлорида проте-

кает также и по другому механизму (через ацетилениды), т. к. в водных растворах  $\text{CuCl}$  такая аномалия не наблюдалась, а при гидрохлорировании винилацетилена экстремальный ход кривой скорости нами не был замечен ни в водных, ни в неводных растворах  $\text{CuCl}$  [5].

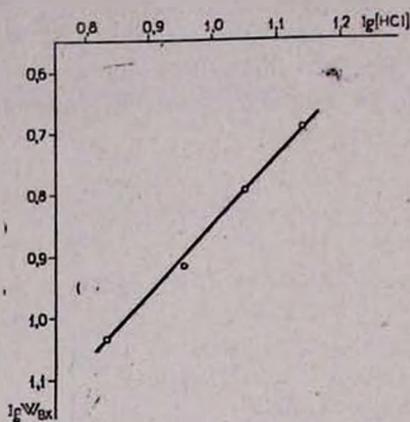


Рис. 5. Зависимость скорости гидрохлорирования ацетилена от концентрации  $\text{HCl}$  в смешанном ( $\text{N-MP} \cdot \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ ) каталитическом растворе при  $60^\circ$ .

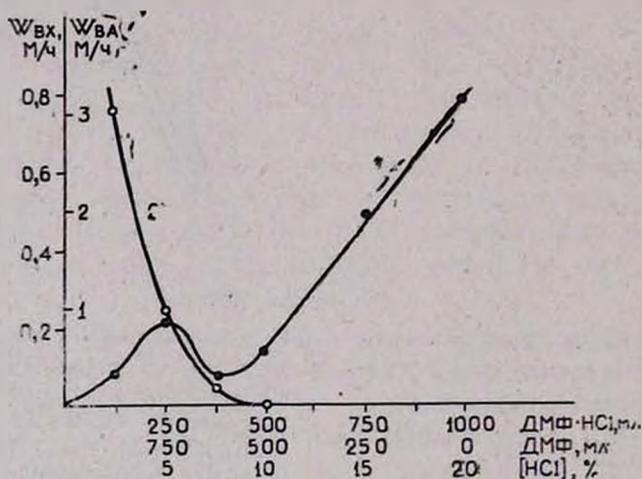


Рис. 6. Зависимость скорости гидрохлорирования ацетилена от концентрации  $\text{HCl}$  в неводных каталитических растворах при  $60^\circ$  (1), скорость димеризации ацетилена—(2).

Полученные данные позволяют вывести следующие эмпирические уравнения скорости гидрохлорирования ацетилена в смешанных (1) и неводных (2) купрокаталитических растворах:

$$W_{BX} = K_1 \cdot P_A [\text{CuCl}]^2 [\text{HCl}] \quad (1)$$

$$W_{BX} = K_2 \cdot P_A [\text{CuCl}]^2 [\text{HCl}]^2 \quad (2)$$

где концентрация  $\text{HCl}$  не ниже 10%.

Опыты проводились при 60 и 80° с хроматографическим анализом продуктов реакции на установках и по методикам, описанным ранее [1, 17]. Содержание HCl в гидрохлоридах ДМФ и N-МП определялось титрованием 0,1N раствором NaOH и весовым методом. Растворимость ацетилен и парциальное давление HCl над раствором определялись в статических условиях.

Смешанные водно-органические среды готовились действием рассчитанного количества 35% соляной кислоты на ДМФ и N-МП, а неводные—пропуская сухого газообразного HCl (хлористый кальций и ангидрон) через соответствующие амиды. Температуры плавления кристаллических гидрохлоридов ДМФ и N-МП равны, соответственно, 37 и 88°, удельные веса жидких гидрохлоридов—1,19.

Анализ ИК спектров проведен на приборе «Hilger H-800».

Все расчеты приведены в молях на 1000 г растворителя.

ՊՂՆՁԻ ՄՈՆՈՔԼՈՐԻԴԻ ՈՉ ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅՔՆԵՐՈՒՄ  
ԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՀԻԿՐՈՔԼՈՐՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Լ. Ա. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ, Բ. Կ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ, Ս. Ս. ԿԱԶԱՅԱՆ, Մ. Շ. ԳԱԼՈՅԱՆ,  
Ի. Ի. ՈՂՎԱՆՆԻՍՅԱՆ, Շ. Ս. ԹԱՐԽԱՆՅԱՆ և Ն. Դ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ

Ուսումնասիրված է պղնձի մոնոքլորիդի դիմեթիլֆորմամիդային (ԴՄՖ) և N-մեթիլպիրոլիդոնային (N-ՄՊ) լուծույթներում ացետիլենի հիդրոքլորման ռեակցիան, նշված լուծույթների որոշ հատկությունները և ացետիլենի լուծելիությունը կախված HCl-ի և CuCl-ի կոնցենտրացիաներից: Ցույց է տրված, որ ացետիլենի, քլորաջրածնի և պղնձի մոնոքլորիդի միացումը կատարվում է ԴՄՖ-ի և N-ՄՊ-ի կարբոնիլային թթվածնի մոտ:

Ի տարբերություն ջրային լուծույթների՝ ոչ ջրային կատալիտիկ լուծույթներում HCl-ի ցածր կոնցենտրացիաների դեպքում (10%-ից ցածր) ստացվել է ռեակցիայի արագություն—HCl-ի կոնցենտրացիա կորի անոմալ բնույթ:

Ցույց է տրված, որ ռեակցիայի արագությունը ուղիղ համեմատական է ացետիլենի պարցիալ ճնշման առաջին աստիճանին, HCl-ի և CuCl-ի կոնցենտրացիայի երկրորդ աստիճանին:

HYDROCHLORINATION OF ACETYLENE IN NON-AQUEOUS  
SOLUTIONS OF CUPROUS CHLORIDE

L. A. GASPARIAN, T. K. MANUKIAN, S. S. KAZAZIAN, M. O. GALOYAN,  
I. I. OGANESSIAN, A. S. TARKHANIAN and N. G. KARAPETIAN

The hydrochlorination of acetylene in CuCl solutions of dimethyl formamide hydrochloride and N-methyl pyrrolidone, some properties of these solutions and the dependence of acetylene solubility on the HCl and CuCl concentrations have been studied.

At low concentrations of HCl (up to 10%) an abnormal dependence of hydrochlorination rate has been obtained which did not occur in aqueous solutions of CuCl. An empirical equation for the vinyl chloride formation rate has been suggested on the basis of kinetic data obtained.

It has been concluded that the hydrochlorination of acetylene in aqueous and non-aqueous solutions of CuCl obeys the same laws.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. А. Гаспарян, Н. Г. Карапетян, А. С. Тарханян, Ф. М. Мнацаканян, Т. К. Манукян, М. Г. Иерусалимская, Арм. хим. ж., 21, 669 (1968).
2. Л. А. Гаспарян, Н. Г. Карапетян, А. С. Тарханян, Р. М. Мнацаканян, Т. К. Манукян, С. С. Казазян, М. Г. Иерусалимская, Арм. хим. ж., 22, 434 (1969).
3. О. А. Чалтыкян, Купрокатализ, Ереван, Айпетрат, 1963.
4. О. Н. Темкин, Р. М. Флид, Каталитические превращения ацетиленовых соединений в растворах комплексов металлов, Изд. «Наука», М., 1968.
5. Л. А. Гаспарян, Канд. дисс., Ереван, ЕрГУ, 1976.
6. Paul Ram Chand, V. R. Sreenathan. Indian J. Chem., 4, 382 (1966); Экспресс информ., Пром. орг. синтеза, № 7, 33 (1967).
7. Ю. Ньюленд, Р. Фогт, Химия ацетилена, ИЛ, М., 1947, стр. 96.
8. А. С. Тарханян, Канд. дисс., ЛГУ, Л., 1953.
9. Дж. Пиментел, О. Мак-Клеелан, Водородная связь, Изд. «Мир», М., 1964, стр. 173.
10. В. А. Зверев, Канд. дисс., ХТИ, Иваново, 1969.
11. C. R. Redpath, J. A. S. Smith, Trans. Faraday Soc., 58, 462 (1962).
12. S. J. Kuhn, J. S. McIntyre, Canad. J. Chem., 43, 995 (1965).
13. E. S. Gore, D. J. Blars, S. S. Danluk, Canad. J. Chem., 43, 2135 (1965).
14. D. Cook, Canad. J. Chem., 42, 2721 (1964).
15. Р. М. Флид, Изв. вузов, хим. и хим. технол., 2, 946 (1959).
16. А. Дж. Паркер, Усп. хим., 32, 1270 (1963).
17. Л. А. Гаспарян, Т. К. Манукян, С. С. Казазян, И. И. Оганесян, Арм. хим. ж., 24, 193 (1971).
18. Л. А. Гаспарян, Т. К. Манукян, С. С. Казазян, И. И. Оганесян, Арм. хим. ж., 24, 727 (1971); Л. А. Гаспарян, Сб. тр. Ивановского энергетического ин-та, вып. 14, хим., Иваново-Владимир, 1972, стр. 241.