

О. Н. ТЕМКИН, Н. Ф. АЛЕКСЕЕВА, Р. М. ФЛИД, О. Л. КАЛИЯ,
Г. К. ШЕСТАКОВ, Т. И. ДОЛГИНА

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА В РАСТВОРАХ КОМПЛЕКСОВ РТУТИ (II) И МЕДИ (I)

(Представлено академиком С. С. Медведевым 10 VI 1970)

Каталитическое гидрохлорирование ацетилен в растворах солей ртути (II) и меди (I) известно уже около 50 лет (¹). Однако механизм этой интересной и практически важной реакции до сих пор полностью не выяснен. Подход к изучению кинетики реакции гидрохлорирования был заложен работами (^{2, 3}), позволившими установить наличие зависимости между константой скорости реакции и активностью иона металла-катализатора

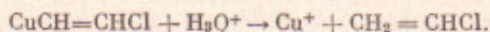
$$\ln k = A + BE, \quad (1)$$

где E — потенциал соответствующих электродов, характеризующих активности ионов Hg^{2+} и Cu^{+} .

Подробное изучение кинетики синтеза винилхлорида (⁴) было выполнено в системе $CuCl - NH_4Cl - HCl - H_2O$. Скорость реакции в этом растворе, которую рассматривали как функцию стационарных активностей реагентов и компонентов раствора, выражается уравнением

$$W = k_{эф} a_{Cu^{+}}^m a_{Cl^{-}}^n - P_{C_2H_2} a_{H_2O}^+ \quad (2)$$

При этом было установлено, что в процессе участвуют в основном три купрокомплекса $CuCl_2^{-}$, $CuCl_3^{2-}$ и $Cu_2Cl_3^{-}$. В качестве лимитирующей стадии процесса предполагали ацидолиз промежуточного соединения β -хлорвинилмеди (⁴).



Соединение такого типа — транс- β -хлорвинилмеркурхлорид (ТХМ) рассматривалось ранее рядом авторов как возможный промежуточный продукт при гидрохлорировании ацетилен в растворах $HgCl_2 - HCl$ (^{5, 6}). Преимущественное образование винилхлорида из ТХМ в условиях синтеза винилхлорида (40–60°, 25 и 36% HCl) (⁷) также свидетельствует в пользу предположения о его участии в процессе гидрохлорирования.

Приведенные выше факты (зависимость w от $a_{H_3O^{+}}$ в растворе $CuCl$, образование ТХМ в растворах $HgCl_2$ и винилхлорида при его ацидолизе) еще не являются доказательством участия σ -хлорвинильных производных ртути (II) и меди (I) в механизме гидрохлорирования ацетилен.

В настоящей работе изучались некоторые кинетические закономерности в системе $HgCl_2 - HCl - H_2O$ и влияние различных факторов на процесс для того, чтобы получить более убедительную информацию о стадиях и промежуточных продуктах синтеза винилхлорида.

Кинетику гидрохлорирования изучали в проточном безградиентном реакторе (⁸). В стационарных условиях процесса определяли активность $HgCl_2$ (потенциометрическим методом (²)), активность H_2O (по результатам измерения кислотности и активности воды) и активность иона хлора. Активность иона хлора рассчитывали по результатам измерения P_{HCl} (⁹) и h_0

$$a_{Cl^{-}} = P_{HCl} a_{H_2O} / K_r a_{H_3O^{+}}, \quad a_{H_3O^{+}} = b h_0 a_{H_2O},$$

где K_r — термодинамическая константа растворения HCl , $b = \text{const}$ или 1 (¹⁰). Состав продуктов реакции определяли хроматографически. Контактный раствор $HgCl_2 - HCl$ во всех опытах был насыщен каломелью (Hg_2Cl_2 в донной фазе).

При исследовании кинетики гидрохлорирования ацетилен по указанной выше методике было установлено (¹¹), что при практически постоян-

ных $a_{H_3O^+}$ и a_{Cl^-} скорость реакции в растворе $HgCl_2 - HCl - H_2O$ в интервале температур $50-80^\circ$ описывается уравнением

$$w = k_H P_{C_2H_2} a_{HgCl_2} \quad (3)$$

Дальнейшие эксперименты показали, однако, что k_H является сложной функцией активностей ионов H_3O^+ и Cl^- (рис. 1).

Экстремальную зависимость w от C_{HCl} можно было бы объяснить антибатным изменением a_{HgCl_2} (падение) и k_H (рост) при увеличении концентрации HCl до ~ 11 моль на 1000 г H_2O , однако k_H при дальнейшем повышении C_{HCl} также проходит через максимум. Можно полагать, что k_H является сложной функцией $a_{H_3O^+}$ и a_{Cl^-} .

Для однозначной расшифровки вида этой функции необходимо получить дополнительную информацию о возможных стадиях процесса. Для этой цели мы применили использованный нами ранее при изучении механизма димеризации ацетилена (¹²) прием, заключающийся в исследовании воздействия солей различных металлов на предполагаемые промежуточные соединения в условиях каталитического процесса.

Было известно, что введение $CuCl_2$ в раствор $CuCl - HCl$ в условиях синтеза винилхлорида приводит к понижению выхода винилхлорида и к образованию транс-1,2-дихлорэтилена (¹³).

В рамках предложенного механизма, принимая во внимание, что в сильно кислых средах стадия ацидолиза $CuCH=CHCl$ (σ_1) перестает быть лимитирующей, этот факт можно объяснить реакцией $CuCl_2$ с σ_1 с образованием $ClCu^{II}CH=CHCl$ (σ_2) и его распадом до транс-1,2-дихлорэтилена (¹³). В связи с изложенным, представлялось интересным изучить влияние $CuCl_2$ на процесс гидрохлорирования в системе $HgCl_2 - HCl$. Опыты проводились при температуре 60° и концентрациях $HgCl_2$ и HCl 2 и 8,7 моль соответственно. Было установлено, что введение $CuCl_2$ в контактный раствор в стационарных условиях процесса сопровождается падением скорости гидрохлорирования и образованием транс-1,2-дихлорэтилена, количество которого проходит через максимум по мере расходования $CuCl_2$ (рис. 2). Сумма скоростей * образования винилхлорида и 1,2-дихлорэтилена меняется по времени, но превышает исходную скорость синтеза винилхлорида.

Эти результаты указывают на участие в обоих процессах (гидрохлорирования и оксихлорирования) одного и того же соединения — транс- β -хлорвинилмеркурхлорида, скорость взаимодействия которого с $CuCl_2$ в данных условиях выше, чем с HCl . Полученные данные были сопоставлены с результатами воздействия $CuCl_2$ на ТХМ в растворе HCl (25 вес. %) при температуре 80° . В продуктах реакции, определяемых в азоте, проходящем через реактор были обнаружены транс-1,2-дихлорэтилен и винилхлорид в соотношении 7 : 1. Интересно, что в этих условиях из смеси цис- и транс- β -хлорвинилмеркурхлоридов (^{14, 15}) образуется смесь цис- и транс-1,2-дихлор-

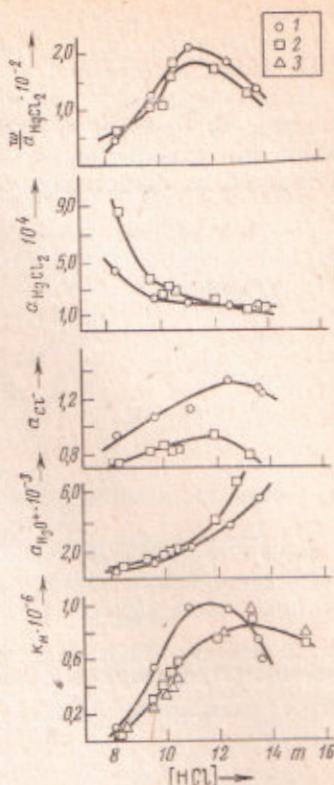


Рис. 1. Зависимость различных параметров процесса от $[HCl]$ при $[HgCl_2] = 2$ М. 1 — 60° , 2 — 70° , 3 — расчетные значения при 70° C

* Скорость выражается в литрах C_2H_3Cl или $C_2H_2Cl_2$ на литр катализатора в 1 час.

этиленов в соотношении, соответствующем составу продуктов синтеза ртутных производных при 110°. По-видимому, при взаимодействии ТХМ с CuCl_2 образуется σ_2 (S_K 2-механизм), которое гетеролитически распадается до Cu^0 и дихлорэтиленов.

Таким образом, полученные результаты дают основание для следующих выводов: а) промежуточными продуктами гидрохлорирования ацетиленов являются транс- β -хлорвинильные производные ртути (II) и меди (I), б) транс- β -хлорвинилмеркурхлорид образуется по обратимой стадии.

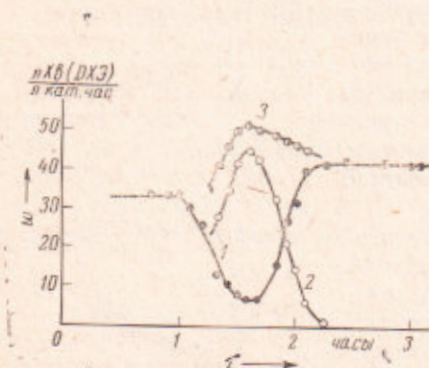


Рис. 2

Рис. 2. Влияние CuCl_2 на скорости образования винилхлорида (1), транс-дихлорэтилена (2), суммарную скорость (3). Стрелкой указан момент добавления CuCl_2

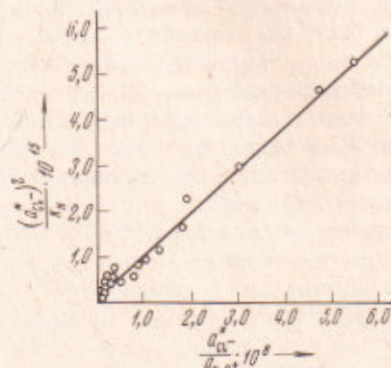
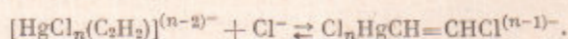


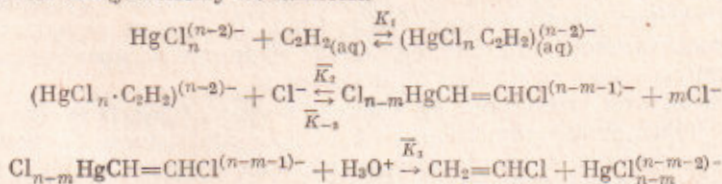
Рис. 3

Рис. 3. Зависимость $(a_{\text{Cl}^-}^2 / k_H) \cdot 10^4$ от $a_{\text{Cl}^-} / a_{\text{H}_3\text{O}^+}$, при температуре 70° С, где $a_{\text{Cl}^-} = P_{\text{HCl}} / h_0$

Судя по имеющимся данным (²), ацетилен образует π -комплексы с HgCl_2 или анионом HgCl_2^- . Проведенные нами исследования системы $\text{HgCl}_2 - \text{NH}_4\text{Cl}$ при различных температурах потенциометрическим методом показали, что при пропускании ацетиленов в растворы сулемы (нас. Hg_2Cl_2) практически все падение потенциала платинового электрода является обратимым (в зависимости от условий $\Delta\epsilon$ меняется в интервале 10—80 мВ). В связи с этими данными, образование ТХМ можно представить реакцией трансприсоединения иона хлора к одному из π -комплексов ацетиленов (¹⁵).



Возможно, за этой стадией (или в одном акте (¹⁵)) последует отщепление одного или нескольких ионов хлора. Равновесия такого типа рассматривались при исследовании ацидолиза ТХМ (⁷). Учитывая изложенное и рассматривая общую схему механизма



получим, предполагая равновесной стадию образования π -комплекса,

$$w = \frac{k_1 a_{\text{C}_2\text{H}_2} a_{\text{HgCl}_n}^{(n-2)-} a_{\text{H}_3\text{O}^+} + a_{\text{Cl}^-}}{k_3 a_{\text{H}_3\text{O}^+} + k_{-3} a_{\text{Cl}^-}^m}, \quad (4)$$

где $k_1 = K_1 k_2 k_3$.

Поскольку при изменении концентрации HCl меняется активность воды,

то, выражая $a_{C_2H_2}$ * по уравнению

$$a_{C_2H_2} = P_{C_2H_2} a_{H_2O} / K_T, \quad (5)$$

где K_T — константа Генри для чистой воды, и заменяя $a_{HgCl_2}^{(n-2)-}$ через $a_{HgCl_2} (a_{HgCl_2}^{(n-2)-} = K a_{HgCl_2} a_{Cl-}^{n-2})$, получим

$$w = \frac{k_1' a_{C_2H_2} a_{HgCl_2} a_{H_2O} + a_{Cl-}^{n-1}}{k_2 a_{H_2O} + k_{-2} a_{Cl-}^m}, \quad (6)$$

где $k_1' = K K_1 k_2 k_3$.

Статистическая обработка результатов при различных значениях m и n позволила выбрать $m = 1$ и $n = 3$. Линейная анаморфоза уравнения (6) при этих значениях m и n представлена на рис. 3. Экспериментальные данные в координатах уравнения (7) ложатся на прямую при всех температурах

$$\frac{a_{Cl-}^2}{k_H} = k' + k'' \frac{a_{Cl-}}{a_{H_2O}^+}, \quad (7)$$

где

$$k_H = w / P_{C_2H_2} a_{H_2O} a_{HgCl_2}. \quad (8)$$

Таким образом, кинетические данные удовлетворительно согласуются с предложенной схемой механизма гидрохлорирования.

Участие хлорвинильных производных ртути и меди в процессе синтеза винилхлорида позволяет объяснить также существенное увеличение активности (по сравнению с аддитивной величиной) в смешанных системах $HgCl_2 - CuCl - HCl - H_2O$ (^{16, 17}).

Помимо других возможных причин (увеличение активности и др.), рост каталитической активности смешанной системы хорошо объясняется предположением о появлении нового (третьего) маршрута в такой системе в результате реакции обмена $CuCH=CHCl + HgCl_2 \rightleftharpoons ClHgCH=CHCl + CuCl$, равновесие которой, по-видимому, сильно смещено вправо. Имеющиеся в настоящее время данные свидетельствуют об идентичности механизмов гидрохлорирования ацетилена в растворах и в газовой фазе в присутствии гетерогенного катализатора. Можно полагать, что гетерогенно-каталитическое гидрохлорирование протекает через образование хлорвинилмеркурхлорида, структура которого (цис- или транс-) пока не ясна. Известно, что при температурах выше 120° из C_2H_2 и $HgCl_2$ образуются транс-(25%) и цис-(75%) β-хлорвинилмеркурхлориды (^{14, 15}). Однако, по (¹⁸), промежуточное соединение является транс-изомером ($t_{пл} = 124^\circ$, выделено с поверхности катализатора экстракцией после проведения реакции при 160°).

Между тем в условиях процесса в качестве побочных получают оба продукта гетеролиза — цис- и транс-1,2-дихлорэтилены.

Московский институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступило
22 V 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. Ньюлэнд, Р. Фогт, Химия ацетилена, ИЛ, 1947. ² Р. М. Флид, В. А. Миронов и др., ЖФХ, 33, 122 (1959). ³ Р. М. Флид, Н. Ф. Алексеева и др., Кинетика и катализ, 4, 698 (1963). ⁴ Г. К. Шестаков, А. Ермакова и др., ЖФХ, 44, 406 (1970). ⁵ G. F. Hennion, R. T. Vogt, J. A. Niewland, J. Org. Chem., 1, 159 (1936). ⁶ А. Л. Клебанский, В. Д. Титов, ЖПХ, 20, 1005 (1947). ⁷ Л. П. Курьянинова, О. Л. Каля и др., ЖОХ, 39, 2695 (1969). ⁸ Г. Ф. Тихонов, О. Н. Темкин, Р. М. Флид, Кинетика и катализ, 8, 520 (1967). ⁹ Н. Ф. Алексеева, Р. М. Флид, О. Н. Темкин, ЖФХ, № 1 (1971). ¹⁰ М. И. Винник, Докторская диссертация, ИХФ АН СССР, 1966. ¹¹ Н. Ф. Алексеева, О. Н. Темкин, Р. М. Флид, Кинетика и катализ, № 4 (1970). ¹² Г. К. Шестаков, Г. Ф. Тихонов и др., Кинетика и катализ, № 4 (1970). ¹³ О. Н. Темкин, О. Л. Каля и др., ДАН, 190, 398 (1970). ¹⁴ Р. X. Фрейдлина, О. В. Негина, Изв. АН СССР, ОХН, 1947, 105. ¹⁵ P. R. Wells, W. Kitching, Austr. J. Chem., 17, 1204 (1964). ¹⁶ Г. К. Опарина, Р. Н. Гурский и др., Журн. хим. пром., № 9, 15 (1967). ¹⁷ Г. К. Шестаков, Кандидатская диссертация, М., 1969. ¹⁸ V. Boček, M. Elefant, V. Reinöhl, Препринт доклада Р-51 на симпозиуме по макромолекулярной химии, Прага, 1965.

* Теоретическое и экспериментальное обоснование этого уравнения будет опубликовано в ближайшее время.