

Академик А. В. ТОПЧИЕВ, Б. А. КРЕНЦЕЛЬ и Л. Н. АНДРЕЕВ

ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ БУТАНА

В последние годы внимание исследователей все больше привлекают реакции фотохимического хлорирования углеводородов. Интерес к фотохимическому хлорированию вызывается тем, что этот процесс может быть успешно осуществлен при низких температурах с высокой степенью превращения исходных реагентов (1, 2).

Так, хлорирование этана протекает при температуре 125—150° и при отношении этана к хлору, близкому к равномолекулярному. Продукты реакции состоят из хлористого этила и дихлорэтана, отношение которых в оптимальных опытах составляло 6,4 : 1 при общем использовании хлора в 98,5%.

Особого внимания заслуживает тот факт, что при фотохимическом хлорировании этана и пропана производительность единицы реакционного объема оказывается значительно больше, чем при термическом хлорировании.

Интересные наблюдения были сделаны при фотохимическом хлорировании изобутана (3) в проточной системе. Оказалось, что при фотохимическом хлорировании изобутана реакция в значительной степени протекает на поверхности реакционного сосуда, на которой концентрация реагентов выше, чем в газовом объеме. На этот факт также обращалось внимание одним из нас при исследовании реакции термического хлорирования бутана (4).

В настоящей работе было исследовано фотохимическое хлорирование технической фракции *n*-бутана.

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья была использована техническая фракция *n*-бутана, которая по разгонке на аппарате низкотемпературной ректификации имела следующий состав (в объемн. %): *n*-бутана 92,31, изобутана 0,52, пропана 1,8, бутиленов 5,0, высших 0,37, всего 100,00 объемных %.

Перед хлорированием газ освобождался от непредельных углеводородов барботированием через концентрированную серную кислоту; полнота освобождения газа от непредельных проверялась каждый раз объемным анализом с бромной водой в аппарате ВТИ.

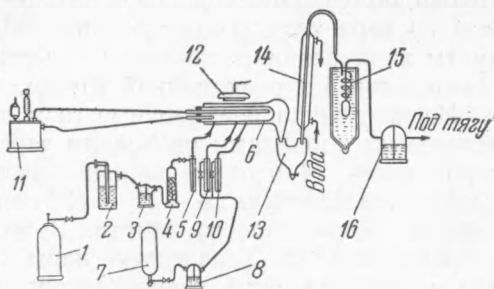


Рис. 1. Схема установки для фотохимического хлорирования

Для проведения фотохимического хлорирования была сконструирована установка, схематически изображенная на рис. 1.

Бутан из баллона 1 поступал в промыватель 2, заполненный концентрированной серной кислотой, и затем в склянку Тищенко 3, залитую раствором едкого натра. Освобожденный от непредельных углеводородов бутан высушивался прокаленным хлористым кальцием в осушителе 4 и через реометр 5 поступал в реакционную трубку 6. Реакционная трубка состояла из концентрически расположенных стеклянных труб диаметром 44 и 42 мм и длиной 600 мм.

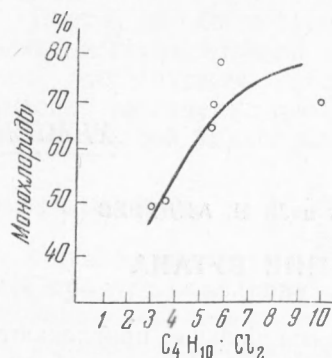


Рис. 2. Зависимость выходов монохлоридов при фотохимическом хлорировании бутана от отношения бутана и хлора

Хлор из баллона 7 проходил через склянку Тищенко 8, заполненную серной кислотой для осушки, и через реометры 9 и 10 также вводился в реакционную трубку. Внутри реакционной трубки циркулировала по внутренней концентрической трубке вода, температура которой поддерживалась в заданных стеклянных труб диаметром 44 и 42 мм та 11, соединенного с ней.

Реакция хлорирования $C_4H_{10} + Cl_2 \rightarrow C_4H_9Cl + HCl$ осуществлялась в кольцевом пространстве реакционной трубки, облучаемом кварцевой лампой 12 мощностью 220 вт, расположенной по вертикали на расстоянии 260 мм от реакционной трубки. Продукты хлорирования стекали в приемник 13, пришлифованный к реакционной трубке.

Из приемника реакционные газы вместе с увлеченными хлоридами проходили через обратный холодильник 14 и затем направлялись в ловушку 15, охлаждаемую до -10 — -15° смесью сухого льда и изопропилового спирта. В этой ловушке конденсировались увлеченные пары бутилхлоридов и большая часть непрореагировавшего бутана. Неконденсируемые газы барботировали через охлаждаемую ледяной водой склянку Тищенко 16, заполненную 10% раствором иодистого калия для определения степени использования хлора последующим титрованием выделившегося иода гипосульфитом.

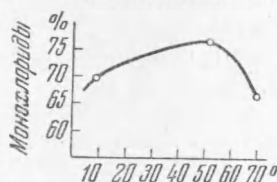


Рис. 3. Зависимость выхода монохлоридов от температуры реакции (отношение бутана к хлору 5,5÷5,9:1)

Таблица 1

Результаты фотохимического хлорирования бутана

Отношение бутана к хлору по объему	Т-ра в °	Степень использов. хлора в %	Выход монохлоридов в % к продуктам реакции
3,1:1	35—36	85,0	49,2
10:1	35	100,0	69,2
5,5:1	35	99,5	64,5
5,5:1	70	99,5	67,6
5,9:1	52	100,0	77,4
5,6:1	7—10	95,3	70,0
3,6:1	46	100,0	50,0

Отношение между бутаном и хлором варьировалось в пределах от 3:1 до 10:1 и температура в реакционном пространстве от 7 до 75°. Объемная скорость во всех опытах была 100—200.

Результаты опытов фотохимического хлорирования бутана приведены в табл. 1.

Данные табл. 1 представлены графически на рис. 2 и 3.

Приведенные данные показывают, что, с точки зрения получения максимальных выходов монохлорпроиз-

водных бутана, оптимальная температура фотохимического хлорирования лежит в пределах 45—55°. В отличие от процесса термического хлориро-

вания бутана, увеличение избытка углеводорода в реакционной смеси даже до 10-кратного не приводит к образованию только монохлорбутанов, так как во всех условиях в значительном количестве образовывались продукты, кипящие выше монохлоридов бутанов. Как показал анализ этих продуктов, они целиком состоят из дихлорбутанов.

Найдено: %: Cl 54,64; 54,79
 $C_4H_8Cl_2$. Вычислено %: Cl 55,8

Образование дихлорбутанов при фотохимическом хлорировании бутана, повидимому, объясняется весьма эффективным действием света, который вызывает более глубокое хлорирование углеводорода. Состав монохлорбутанов не отличался от продуктов термического хлорирования бутана (4).

Как мы и предполагали, производительность реакционного объема была значительно выше, чем при термическом процессе, а именно: выход хлоридов (в г/л реакционного объема) при термическом хлорировании бутана 300, при фотохимическом хлорировании 450.

Поступило
10 VI 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ E. T. McBee, H. B. Hass, W. E. Burt, C. M. Naher, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 801 (1949). ² E. T. McBee, L. W. Devaneg, *ibid.*, **41**, 803 (1949). ³ R. W. Taft, G. W. Stratton, *ibid.*, **40**, 1485 (1948). ⁴ Б. А. Кренцель, Н. А. Покотило, *ЖПХ*, **24**, 727 (1951).