

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

## ХЛОРИРОВАНИЕ НОРМАЛЬНОГО БУТАНА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ

В предыдущих сообщениях были рассмотрены основные закономерности термического и фотохимического хлорирования *n*-бутана (<sup>1-3</sup>). В дальнейшем мы обратились к хлорированию бутана в присутствии некоторых катализаторов с целью выяснения влияния катализаторов на снижение температуры реакции и выход монохлорпроизводных. Нами было исследовано действие следующих катализаторов: активной окиси алюминия, силикагеля, силикагеля, пропитанного хлорной медью, и железного катализатора.

Опыты проводились в струйной системе, уже описанной нами (<sup>1</sup>). Исходный бутан содержал по анализу на колонне низкотемпературной ректификации (в объемн. %): *n*-бутана 97,0, изобутана 0,55, пропана 1,9, высших 0,55. Методика проведения опытов сохранялась прежней (<sup>1</sup>).

### Экспериментальная часть

Опыты с активной окисью алюминия. Продажная активная окись алюминия обрабатывалась азотом при температуре 400° в течение 2 час. и затем при температуре 200° насыщалась хлором, после чего катализатор охлаждался непосредственно в реакционной трубке и при комнатной температуре азотом удалялся избыточный хлор (проба с иодистым калием). Подготовленный таким образом катализатор использовался при хлорировании *n*-бутана при объемной скорости около 300 и отношении бутана и хлора 4,5:1 по объему.

Зависимость степени использования хлора от температуры в реакционной зоне показана на рис. 1, 1.

Кажущаяся энергия активации хлорирования бутана в присутствии этого катализатора оказалась равной  $E = 14700$  кал/моль, что близко к ранее найденным нами значениям энергии активации при термическом хлорировании бутана в присутствии инертного наполнителя.

Бутилхлориды, полученные в присутствии окиси алюминия, содержали 50% монохлоридов и 50% дихлорбутанов.

Опыты с силикагелем. Силикагель обрабатывался кипящей концентрированной азотной кислотой до удаления всех окрашивающих примесей. Затем силикагель промывался дистиллированной водой до нейтральной реакции в промывных водах и высушивался при температуре около 110°. Приготовленный таким образом силикагель представлял собой бесцветные прозрачные зерна и был готов к употреблению.

Хлорирование бутана с этим катализатором проводилось в тех же условиях, что и с активной окисью алюминия. Результаты опытов пока-

заны на рис. 1, 2. Энергия активации в этом случае составляла  $E = 8200$  кал/моль.

Полученные хлориды по составу не отличались от продуктов хлорирования в присутствии окиси алюминия.

Для дальнейших опытов силикагель пропитывался обычным методом раствором хлорной меди из расчета содержания ее в готовом катализаторе 20 вес. %. Результаты хлорирования с этим катализатором приведены на рис. 1, 3.

Энергия активации  $E = 4350$  кал/моль. Таким образом, пропитка силикагеля хлорной медью в значительной степени повышает его активность, что находит себе выражение в снижении энергии активации. Однако содержание дихлоридов в продуктах реакции не снижается и остается на прежнем уровне.

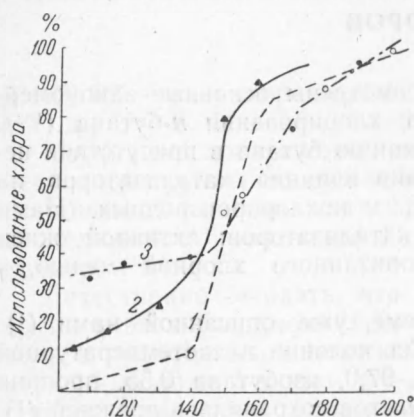


Рис. 1. Хлорирование бутана на гетерогенных катализаторах. Отношение  $\text{C}_4\text{H}_{10}:\text{Cl}_2$ : бутан=1:4,5. Объемная скорость 300. Катализаторы: 1 —  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2 —  $\text{SiO}_2$ , 3 —  $\text{SiO}_2 + \text{CuCl}_2$

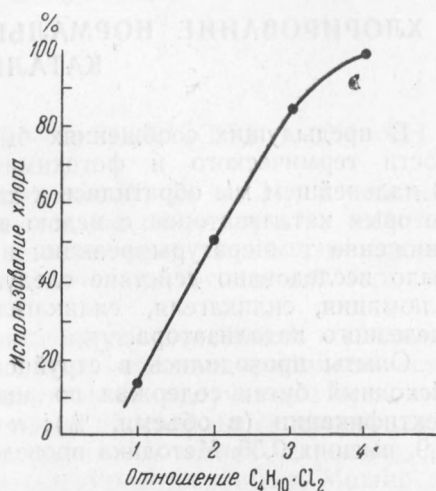


Рис. 2. Зависимость степени использования хлора от соотношения между бутаном и хлором при хлорировании бутана на железном катализаторе

Опыты с железным катализатором. Железный катализатор представлял собой спиральки диаметром 2 мм из нержавеющей стали марки 18/8. Этот катализатор был принят нами в связи с нашими прежними наблюдениями относительно каталитического действия стенок железной реакционной трубки при исследовании термического хлорирования бутана (1). Указанный катализатор оказался весьма активным, и реакция хлорирования бутана в его присутствии протекала практически нацело уже при комнатной температуре. Высокая активность катализатора не позволила снять кинетическую кривую и определить энергию активации обычным путем.

Любопытно, что в присутствии этого катализатора процесс хлорирования бутана отличался неустойчивостью и степень использования хлора в значительной степени зависела от отношения бутана и хлора, чего не наблюдалось при хлорировании бутана в присутствии окиси алюминия и силикагеля.

Зависимость степени использования хлора от соотношения между реагирующими газами при объемной скорости 300 и температуре 70—80° приведена на рис. 2.

Хлориды, полученные при хлорировании бутана с железным катализатором, содержали 45,4% монохлоридов и остальное — дихлориды с незначительным содержанием трихлоридов. Таким образом, как и в

предыдущих случаях, катализатор вызывал усиленное образование дихлорпроизводных.

Таковыми же каталитическими свойствами, как железный катализатор указанного типа, обладала железная руда Халиловского месторождения. Катализатор из этой руды приготавливался следующим образом. Железная руда растиралась в фарфоровой ступке и замешивалась с дистиллированной водой до тестообразной консистенции. Затем тесто таблетировалось и полученные таблетки в виде цилиндриков высушивались при температуре  $110^{\circ}$  до постоянного веса. Результаты хлорирования бутана с этим катализатором не отличались от рассмотренных выше — хлорирование протекало со 100% использованием хлора уже при комнатной температуре. Продукт реакции содержал также около 50% дихлоридов.

Следует обратить внимание на тот факт, что при хлорировании бутана в присутствии железного катализатора не происходит заметной коррозии металла — образовавшаяся на поверхности катализатора пленка хлорного железа оказывается достаточно прочной.

Нам представляется наиболее вероятным, что в действительности катализатором является именно эта пленка хлорного железа, которая может играть роль переносчика хлора. Механизм действия ее, как и хлорной меди при пропитке ею силикагеля, можно представить себе связанным с вылетом ионов хлора из пленки в газовый объем и последующим непрерывным возобновлением пленки. Предполагаемый механизм катализа нуждается в экспериментальной проверке.

О возможности использования двуокиси азота как катализатора при хлорировании бутана. Исследования А. В. Топчиева показали впервые, что хлор является гомогенным катализатором реакций нитрования углеводородов окислами азота в газовой фазе (4). При этом наряду с основными продуктами реакции — нитропроизводными углеводородов — наблюдалось образование и хлоридов. Это обстоятельство давало основание предполагать, что при определенных соотношениях между хлором и окислами азота реакцию можно направить практически нацело в сторону образования хлоридов, используя окислы азота как гомогенный катализатор процесса хлорирования.

Для проверки этого положения реакция между бутаном и хлором проводилась в обычной струйной установке с подпиткой реакционной газовой смеси двуокисью азота (жидкая двуокись азота была любезно предоставлена нам Н. Н. Капцовым) в количестве 2%. В присутствии этого количества двуокиси азота хлорирование начиналось при более низкой температуре, и при  $150^{\circ}$  степень использования хлора достигала 44%, в то время как при термическом процессе при этой температуре реакция не проходит.

Дальнейшее изучение совместных реакций хлорирования — нитрования парафиновых углеводородов представляет значительный теоретический интерес для развития наших представлений в области радикальных реакций.

Поступило  
23 X 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. А. Кренцель, Н. А. Покотило, ЖПХ, **24**, 727 (1950). <sup>2</sup> А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, Л. Н. Андреев, ДАН, **85**, № 4, 823 (1952). <sup>3</sup> А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, Л. Н. Андреев, ДАН, **85**, № 5, 1049 (1952).  
<sup>4</sup> А. В. Топчиев, Нитрование углеводородов, изд. АН СССР, 1949.