

Р. С. ГАЛАНИНА

ТЕРМИЧЕСКОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ *n*-ГЕПТАНА

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 15 V 1953)

Галоидирование нефтяных углеводородов получило за последнее время широкое применение.

Большую работу по хлорированию алканов C_3-C_5 провели С. С. Наметкин, А. Г. Серебренникова ⁽¹⁾, А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель и Л. Н. Андреев ⁽²⁾. Хлорирование высших алканов, в частности *n*-гептана, мало изучено. Имеются небольшие работы Шорлеммера ⁽³⁾, но полного освещения вопроса хлорирования гептана, кинетики этого процесса в литературе нет.

Работами А. В. Топчиева, Б. А. Кренцель и Л. Н. Андреева установлено, что при хлорировании бутана с целью получения максимального выхода монохлорида лучшим является метод термического хлорирования. При хлорировании на свету или в присутствии катализатора наблюдается глубокое хлорирование углеводорода с замещением двух и более атомов водорода.

Продолжая наши исследования в области хлорирования *n*-алканов, мы поставили опыты термического хлорирования *n*-гептана при различных условиях. Целью данной работы является изучение процесса хлорирования *n*-гептана при высоких температурах в паровой фазе, при полном использовании поступающего в реакцию хлора и максимальном выходе монохлорида.

Опыты проводились в проточной системе. Хлор всегда вводился в избытке по отношению к углеводороду. Образовавшийся монохлорид тотчас же удалялся из сферы реакции. Работа проводилась в приборе по схеме, упомянутой в предыдущем сообщении ⁽⁴⁾.

Исходным сырьем служил *n*-гептан, выделенный из нефтяного бензина прямой гонки путем ректификации на колонке эффективностью в 40 теоретических тарелок. Полученный таким образом гептан имел $d_{20}^{20} 0,6840$ и $n_D^{20} 1,3888$.

В работе исследовалось влияние на выход монохлорида температуры реакции, объемной скорости подачи реагирующих веществ и отношения гептан : хлор.

Таблица 1

Температуры реакции хлорирования нормального гептана (отношение гептан:хлор 10:1 и объемная скорость подачи хлора 0,73 л/л·час)

Т-ра реакции в °	Выход монохлорида в %	Выход дихлорида	Свободн. хлор. в продукте реакции
180	50	Следы	Есть
200	59,3	Нет	•
220	80	"	"
230	83	"	"
240	88	•	Следы
160	96,5	•	Нет
280	96,5	"	"

Опыты, проведенные при различных температурах, показали, что с повышением температуры увеличивается выход монохлорида. Хлор полностью вступает в реакцию, образуя монохлорид с выходом 96,5% при температуре 260°. Результаты этой серии опытов показаны в табл. 1.

При исследовании влияния избытка углеводорода на выход монохлорида были поставлены опыты при различных молярных отношениях углеводород : хлор. Полученные в этой серии опытов результаты представлены в табл. 2. Из таблицы видно, что чем выше отношение гептан : хлор, тем больше выход монохлорида и тем меньше образуется дихлорида.

Скорость подачи реагирующих веществ существенно влияет на выход монохлорида. С уменьшением скорости выход монохлорида падает, в продуктах реакции обнаруживается дихлорид. Результаты опытов, проведенных при различных объемных скоростях хлора, представлены в табл. 3.

Накопленная монохлоридная фракция была разогнана на колонке тарелок. Были выделены фракции с каждой фракции были определены:

эффективностью в 40 теоретических т. кип. 134—136° и 147—150°. Для каждой фракции были определены: удельный вес, коэффициент лучепреломления, содержание связанного хлора и молекулярная рефракция. Содержание связанного хлора определялось методом, упомянутым в сообщении (4). Полученные константы показывают, что первая фракция соответствует 2-хлоргептану, вторая — 1-хлоргептану.

Разгонкой установлено, что монохлоридная фракция состоит из первичных и вторичных монохлоридов, третичные отсутствуют. Это указывает на то, что изомеризация в процессе реакции не происходит.

При повышенных температурах скорость замещения первичного водорода выше вторичного. При пониженных температурах вторичный атом водорода быстрее замещается на хлор.

Таблица 2

Отношения гептан : хлор
(температура реакции 260°)

Мол. отнош. гептан : хлор	Объемн. скорость подачи хлора, л/д.час	Выход монохло- рида в %	Выход дихлорида в %	Свободн. хлор в продукте реакции
4 : 1	0,43	75	5	Есть
6 : 1	0,45	85	3,5	Следы
8 : 1	0,72	96,5	Нет	Нет
10 : 1	0,72	96,5	"	"

Таблица 3

Скорость подачи хлора (температура реакции 260°, отношение гептан : хлор 10 : 1)

Объемн. ско- рость подачи хлора, л/д.час	Выход моно- хлорида в %	Выход дихло- рида в %
0,72	96,5	0
0,45	91	2
0,36	84	6
0,27	75	11

Таблица 4

Физико-химические константы хлоргептанов

Т. кип. в °	d_4^{20}		n_D^{20}		Связ. хлор в %	
	найд.	лит. дан.	найд.	лит. дан.	найд.	выч.
147—150	0,8640	0,8670	1,4280	1,4284	26,50	26,40
157—160	0,8740	0,8725	1,4222	1,4221	26,48	26,40

Во всех опытах, кроме последнего, отмечается наличие свободного хлора в продуктах реакции.

Далее, мы проводили хлорирование монохлоридной фракции с целью получения дихлоридов. Опыты велись в том же приборе при соответствующих условиях, хлорирование проходило полностью с выходом дихлорида 99,2%. Хлор полностью вступал в реакцию. При отношении монохлорид : хлор 6 : 1, объемной скорости хлора 0,45 л/л · час получено: при температуре реакции 240° выход дихлорида 79,7%, при 260° — 90%, при 280° — 99,2%.

Таблица 5

Хлорирование *n*-гептана при пониженных температурах (отношение гептан:хлор 10:1, объемная скорость подачи хлора 0,72 л.л.час)

Т-ра реакции в °	Выход монохлорида в %	Выход дихлорида в %	Состав монохлорида в вес. %	
			I-хлоргептан	втор. гептаны
120	38	15	10	90
140	44	12	18	82
160	47	8	20	80
180	50	Следы	28	72
200	59,3	Нет	35	65
220	80	—	41,5	58,5
240	88	—	59	41
260	96,5	—	67	33

Полученная дихлоридная фракция разгонялась на той же ректификационной колонке, что и ранее; были выделены 1,7-, 1,1- и 1,2-дихлоргептаны.

Недавно были опубликованы работы В. А. Некрасовой (5), в которых автор указывает, что при 137° образуются исключительно 2-хлоргептаны с выходом 77%. Это положение вызывает сомнение, ибо при 137° хлорирование проходит в жидкой фазе. Монохлорид не удаляется из сферы реакции, так как кипит при 147—150° и будет подвергаться дальнейшему охлорению с образованием всех возможных изомеров различной степени охлорения.

Таблица 6

Физико-химические константы дихлоргептанов

Дихлориды	Т. кип. в ° и давл. в мм	Выход в %	d_4^{20}		n_D^{20}	
			найд.	лит. дан.	найд.	лит. дан.
1,1-	82/20	31,5	1,0088	1,01	1,4436	1,4440
1,2-	68—72/7	15,4	1,0625	1,064	1,4480	1,4490
1,7-	120/28	53,1	1,048	—	1,4500	—

В. А. Некрасова считает, что при 197° идет процесс хлорирования с образованием монохлорида, причем скорость замещения первичного атома водорода на хлор более, чем вторичного. Это положение также опровергается нашими опытами. Нами установлено, что только при температуре 220—240° наступает равновесие в скоростях замещения первичного и вторичного атомов водорода на хлор и при 260° наблюдается наибольшая скорость замещения для первичного атома водорода при полном исполь-

зовании хлора. В работах В. А. Некрасовой во всех опытах хлор используется только на 60—70%, что, конечно, не дает полной картины течения процесса хлорирования.

Поступило
11 V 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. С. Наметкин, А. Г. Серебренникова, Изв. АН СССР, ОТН, № 10—11, 695 (1944). ² А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, Л. Н. Андреев, ДАН, 87, № 6, 999 (1952); 85, № 5, 1049 (1952); 88, № 2, 285 (1953). ³ Scholematser, Proc. Roy. Soc. (London), 14, 169, 466, 468 (1865); Chem. Ann., 136, 259, 266 (1865). ⁴ Р. С. Галанина, ДАН, 88, № 6, 983 (1953). ⁵ В. А. Некрасов, ДАН, 88, № 1, 73 (1953); 88, № 3, 475 (1953).