

УСПЕХИ ХИМИИ

т. XXIX

1960 г.

Вып. I

УСПЕХИ В ОБЛАСТИ ХЛОРИРОВАНИЯ ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

З. С. Смолян, П. С. Пырялова, Н. А. Курдюмова

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	23
I. Цепной механизм реакций хлорирования предельных углеводородов	24
II. Термическое хлорирование предельных углеводородов	27
1. Термическое хлорирование метана	27
Хлорирование метана в СССР	31
Производство хлористого метиlena в Англии	31
Получение хлористого метиlena в ГДР	37
Новый процесс производства четыреххлористого углерода	34
2. Термическое хлорирование этана	34
3. Термическое хлорирование пропана и других предельных углеводородов	35
III. Катализитическое хлорирование предельных углеводородов	39
1. Катализитическое хлорирование метана	39
2. Катализитическое хлорирование этана и других предельных углеводородов	45
IV. Фотохимическое хлорирование	47
V. Инициированное хлорирование	50

ВВЕДЕНИЕ

В настоящем обзоре рассмотрены работы по хлорированию предельных углеводородов, опубликованные в отечественной и иностранной литературе с 1947 по 1958 гг.

Обзор литературы в этой области до 1934 г. опубликован Эллисом¹.

Хасс и Мак-Би², Нельсон³ в своих обзорах также осветили некоторые вопросы, связанные с хлорированием предельных углеводородов.

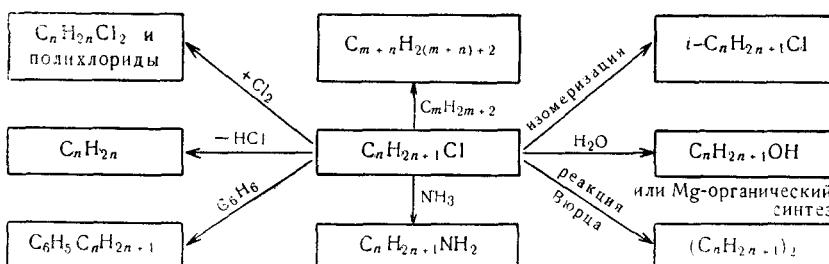
Работам с 1937 по 1947 гг. посвящен обзор Солодаря и Маркина⁴.

В период 1958—1965 г. в СССР намечается значительный рост химической промышленности. В том числе особо отмечается необходимость использования природных и промышленных нефтяных газов в качестве сырья для химической промышленности.

Предельные углеводороды, содержащиеся в природных и промышленных газах, могут быть переведены в целевые продукты различными методами, главным образом хлорированием.

Хлорпроизводные углеводородов находят самое широкое применение в промышленности и сельском хозяйстве в виде растворителей, хладоагентов, ядохимикатов, промежуточных продуктов для ряда синтезов и т. п.

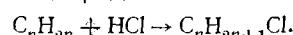
Принципиальная схема возможных превращений галоидных алкилов



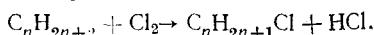
В настоящее время отмечается тенденция непрерывного роста производства хлорпроизводных углеводородов. Так, в США в 1955 г. по сравнению с 1954 г. значительно возросло производство хлора, хлористого водорода и хлорсодержащих химических соединений⁵ (табл. 1).

Хлорпроизводные углеводороды могут быть получены различными методами, но основными из них являются:

1. Гидрохлорирование и хлорирование насыщенных углеводородов:



2. Хлорирование предельных углеводородов:



Оба эти метода представляют значительный теоретический и практический интерес.

Большой вклад в создание теоретических основ гидрохлорирования непредельных углеводородов и хлорирования предельных внесли классические работы Бутлерова и Марковникова⁶, посвященные исследованию взаимного влияния атомов в молекулах органических соединений, а также установлению закономерностей хлорирования алканов.

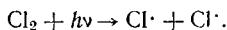
Дальнейшим развитием закономерностей, установленных работами Марковникова в отношении замещения атомов водорода в молекулах углеводородов метанового ряда, явились десять общих правил хлорирования насыщенных парафиновых углеводородов, сформулированных Хассом и сотрудниками⁷.

Экспериментальные данные Тищенко⁸ подтверждают теоретические положения Марковникова, из которых следует, что при хлорировании молекулы углеводорода предельного ряда атом хлора легче присоединяется к атому углерода, уже связанному с хлором. Иуэлл⁹ в результате анализа ряда работ¹⁰⁻¹³ установил связь между скоростью замещения водорода при хлорировании насыщенных и насыщенных углеводородов и строением молекулы углеводорода.

Последующие работы советских химиков¹⁴⁻²⁹ в области хлорирования предельных углеводородов показывают, что эта область химии имеет большое значение как для дальнейшего развития бутлеровской теории строения органических соединений, так и для практики отечественной промышленности.

I. ЦЕПНОЙ МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ХЛОРИРОВАНИЯ ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

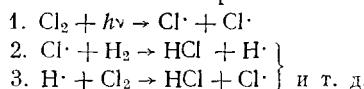
В теоретическом и экспериментальном изучении цепного механизма особые заслуги принадлежат Семенову и его школе^{14, 15, 16, 29}, доказавших цепной характер процессов хлорирования углеводородов предельного ряда и выяснивших их механизм в свете современных взглядов. Цепной механизм реакции фотохлорирования следует считать твердо установленным фактом. Нужно согласиться с Хассом³⁰, который образование начальных центров цепей связывает с фотохимическим распадом молекул хлора:



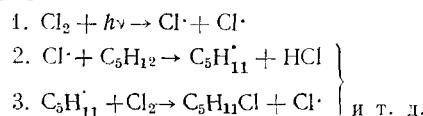
Наиболее изучена фотохимическая реакция водорода с хлором, идущая при комнатной температуре. Сравнение количества поглощенных квантов света с числом прореагировавших молекул показывает, что каж-

дая активированная светом молекула создает до 10^5 элементарных актов образования хлористого водорода.

Цепи реакции начинают атомы хлора:

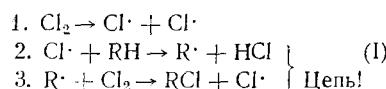


Фотохимическое хлорирование углеводородов проходит совершенно аналогично реакции водорода с хлором. Экспериментально это подтверждают Джонс и Бетс³¹, а также Стюарт и Вайденбаум³², изучавшие фотохлорирование пентана в жидкой фазе; они представляют механизм реакции следующим образом:

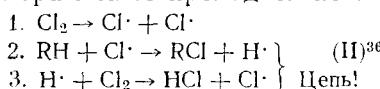


Механизму реакций хлорирования алканов посвящено значительное количество работ отечественных и зарубежных исследователей^{10, 29–35}.

Основываясь на экспериментальных данных, Пиз и Вальц³³ и др. рассматривают хлорирование предельных углеводородов как цепную реакцию:



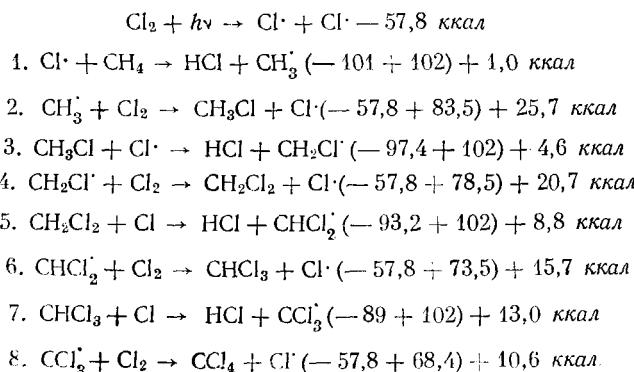
Однако при термическом хлорировании взаимодействие между углеводородом и атомом хлора может проходить по иной схеме:



Но тот факт, что среди продуктов реакции водород не был обнаружен, дает веские возражения против принятия механизма (II). Механизм типа (I) встречает поддержку в работах Богана и Раста¹⁰. Они установили, что хлорирование, например, пропана резко ускоряется в присутствии соединений, являющихся в условиях опыта источником свободных радикалов.

Авторам настоящего обзора представляется, что в качестве доказательства в пользу механизма (I), могут быть приведены следующие соображения: реакция 2 схемы (I) экзотермична, в то время как реакция 2 схемы (II) эндотермична и, следовательно, термодинамически более вероятен механизм 1.

Основываясь на экспериментальных данных^{10, 29, 31–35, 37–42} хлорирование метана можно представить следующим образом:



Если реакция экзотермическая, то по правилу Поляни и Эванса⁴³

$$E = 11,5 - 0,25 \text{ г},$$

где: E — энергия активации, g — тепловой эффект реакции.

Рассчитывая энергию активации для каждой стадии реакций, получим:

$$E = 11,5 - 0,25 \cdot 1 = 11,25 \text{ ккал}$$

$$E_3 = 11,5 - 0,25 \cdot 4,6 = 10,35 \text{ ккал}$$

$$E_5 = 11,5 - 0,25 \cdot 8,8 = 9,3 \text{ ккал}$$

$$E_7 = 11,5 - 0,25 \cdot 13,0 = 8,25 \text{ ккал}.$$

Скорости реакций например:

$$v_1 = K_1 \cdot P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{Cl}}$$

$$v_3 = K_3 \cdot P_{\text{CH}_3\text{Cl}} \cdot P_{\text{Cl}}$$

$$K_1 = f_1 \cdot z_1 e^{-\frac{E_1}{TR}}$$

$$K_3 = f_3 \cdot z_3 e^{-\frac{E_3}{RT}},$$

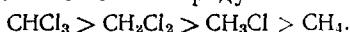
где: K_1 и K_3 — константы скоростей соответствующих реакций, f_1 и f_3 — стерический фактор, z_1 и z_3 — фактор числа двойных соударений.

$$\frac{v_1}{v_3} = \frac{K_1 P_{\text{CH}_4}}{K_3 \cdot P_{\text{CH}_3\text{Cl}}}; \quad \text{при } \frac{P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{CH}_3\text{Cl}}} =$$

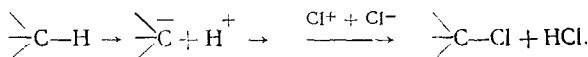
при f и z одинаковых

$$\frac{v_1}{v_3} = e^{\frac{E_1 - E_3}{RT}}.$$

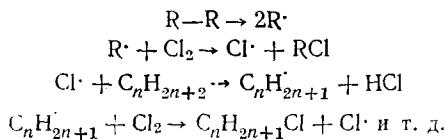
Из приведенных расчетов следует, что скорости хлорирования метана и его хлорпроизводных располагаются в ряду:



Каталитическое хлорирование развивается по общему механизму катионных замещений, т. е. анион хлора соединяется с углеводородом, протон или углеводородный анион с катионом хлора⁴⁴.



При инициированном хлорировании стадия распада молекулы хлора на атомы осуществляется за счет введения в зону реакции веществ, способных к образованию радикалов, обусловливающих начало развития цепи по схеме:



Большое значение в цепных газовых реакциях имеет поверхность. Обрыв цепей на стенке реакционного сосуда, открытый Семеновым и его сотрудниками еще на заре развития теории цепных реакций, следует, по-видимому, рассматривать как захват твердой поверхностью стенки радикала с образованием на поверхности химического (хотя, может быть, и непрочного) соединения⁴⁵.

Стенка может оказывать на цепную реакцию замедляющее действие. Образование связи радикала с твердой поверхностью требует некоторой энергии активации, зависящей от рода поверхности и радикала и достигающей иногда сравнительно больших значений порядка 9—10 ккал.

Способность различных поверхностей связывать активные центры вносит резкие изменения в общую кинетическую картину процесса.

Явление гетерогенного замедления гомогенной реакции впервые было экспериментально изучено Трифоновым⁴⁶, установившим, что при фотохимической реакции водорода с хлором атом хлора захватывается стенкой.

Наряду с обрывом цепей твердая поверхность имеет большое значение в процессах инициирования цепей. Изменения, наблюдавшиеся в реакционной поверхности, наводят на мысль о двойственном влиянии поверхности на скорость хлорирования. После того, как поверхность покроется алкильными группами, скорость реакции повышается; поверхностная пленка может быть более эффективна, чем чистое стекло пирекс в инициировании цепей при термическом хлорировании.

Ускоряющее действие стеклянных стенок, исследованное Боганом и Растом¹⁰, на процесс хлорирования этана показывает, что при термическом хлорировании цепи начинаются на поверхности.

Чамберс и Убеллоде⁴⁷ отмечали, что при хлорировании углеводородов на стенке реакционного сосуда образуется пленка, анализ которой показал отсутствие хлористых соединений в ее составе. В то же время способность пленки удаляться при окислении, показывает, что пленка образуется при атаке стеклянной поверхности алкильными радикалами с получением группировки Si—O—R. Этими же авторами показано, что скорость реакции атомов хлора с парафиновыми углеводородами возрастает с увеличением длины их углеродной цепи.

Результаты, приведенные на рис. 1, показывают, что скорость хлорирования понижается с разветвлением углеводородной цепи хлорируемых молекул.

II. ТЕРМИЧЕСКОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Термическое хлорирование парафиновых углеводородов в промышленности проводится при 400—600°. Такая температура обеспечивает значительную скорость реакции. Обычно реакцию проводят в условиях, обеспечивающих полноту использования хлора, что позволяет избежать очистки продуктов реакции от свободного хлора.

В процессе термического хлорирования наряду с цепными реакциями должны иметь место, по-видимому, гомогенные бимолекулярные реакции¹⁰.

Известно, что термическое хлорирование предельных углеводородов при достаточно высоких температурах в большей или меньшей степени сопровождается пиролизом исходного продукта, а также продуктов хлорирования. Кроме того, в какой-то мере происходит и изомеризация промежуточных продуктов. Поэтому полихлориды могут образовываться не только путем дальнейшего хлорированияmonoхлорида, но и за счет хлорирования продуктов пиролиза и изомеризации.

1. ТЕРМИЧЕСКОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ МЕТАНА

Наибольшее количество исследований в области хлорирования предельных углеводородов посвящено изучению реакций хлорирования метана. Это объясняется как значительными ресурсами метана, так и тем, что все его хлорпроизводные имеют важное народно-хозяйственное значение.

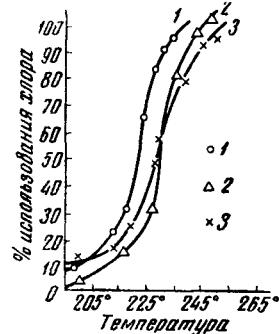


Рис. 1. Влияние степени разветвления углеводорода на относительные скорости термического хлорирования.
1 — n-гексан, 2 — 2,3-диметилбутан, 3 — 2,2,4-триметилпентан

При промышленном хлорировании метана, как известно из литературных и практических данных, возникает ряд трудностей, связанных со сложностью отвода тепла и потребностью в больших поверхностях охлаждения для полного улавливания продуктов в связи с рециркуляцией значительного объема газа.

Продукты хлорирования обычно состоят из всех четырех хлорпроизводных метана, и практически невозможно проведение реакции с получением только одного из них. Как видно из рис. 2, при любых соотношениях хлора и метана всегда образуется смесь хлорпроизводных, в которой с увеличением содержания метана в исходной смеси возрастает количество хлористого метилена⁴⁸.

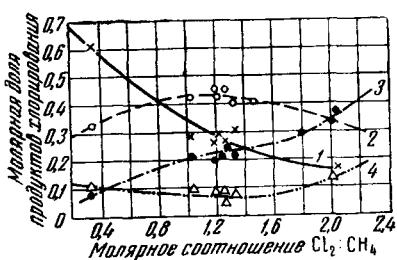


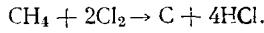
Рис. 2. Состав продуктов хлорирования метана. 1 — хлористый метил, 2 — хлористый метилен, 3 — хлороформ, 4 — четыреххлористый углерод

Теплота реакции в этом случае, как видно из рис. 3, составляет 8 ккал/г · моль метана. При получении CCl_4 например, при отношении хлора к метану 3,5 : 1, теплота реакции составляет более 85 ккал/г · моль метана.

Киприановым и Куснером⁴⁹ было изучено несколько способов отвода тепла реакций и создания нормального режима хлорирования метана с получением CCl_4 . Наиболее эффективным оказалось разбавление реагирующих газов хлористым водородом, образующимся при хлорировании метана.

Принцип рециркуляции реакционных газов при хлорировании метана с целью поддержания заданного температурного режима в более поздние годы использован на ряде промышленных установок, в том числе в СССР, Германии, Италии и других странах⁵⁰. Рециркуляция двух третьей реакционной смеси, состоящей из 200 м³ метана и 4,5 м³ хлора, при 350—380° в течение 1 часа приводит к получению 5 кг CH_3Cl , 2,5 кг CH_2Cl_2 , 1 кг CHCl_3 и 0,25 кг CCl_4 ⁵¹.

Главное условие успешного хлорирования углеводородов — правильная дозировка и тщательное перемешивание хлора с углеводородом при достаточно эффективном отводе тепла, во избежание протекания взрывной реакции:



Пиз и Вальц³³, Динслей³⁴, затем Хасс с сотрудниками⁵², Боган и Раст¹⁰ установили, что термическое хлорирование низших парафинов начинается лишь при температуре выше 250°. Для получения макси-

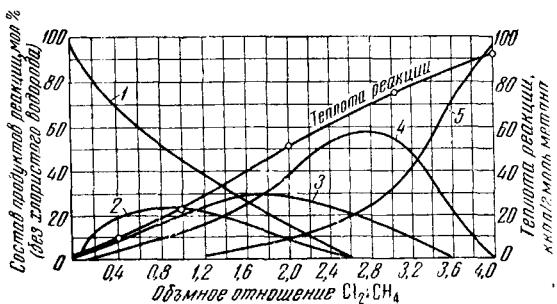


Рис. 3. Зависимость состава продуктов хлорирования метана и теплоты реакции от объемного соотношения $\text{Cl}_2 : \text{CH}_4$.
1 — CH_4 ; 2 — CH_3Cl ; 3 — CH_2Cl_2 ; 4 — CHCl_3 ; 5 — CCl_4

мального выхода хлористого метила требуется значительный избыток метана по сравнению с хлором, а также довольно высокая температура, тогда как для получения четыреххлористого углерода прежде всего необходим избыток хлора над метаном и присутствии активных катализаторов⁵³⁻⁵⁸.

Если хлор вводить в реактор так, чтобы всегда имелся избыток метана или продуктов его частичного хлорирования, то можно получить смеси, содержащие от 90% хлористого метила до 100% четыреххлористого углерода⁵⁵. Оптимальная температура хлорирования равна 400—440°. Во всех случаях степень использования хлора составляла 93—96%.

В Германии метан хлорировали в больших масштабах для производства хлористого метила и хлористого метилена⁵⁹. Один моль хлора смешивали с пятью молями 99,5%-ного метана, и пропускали эту смесь в большой цементированный внутри реактор, нагреваемый до 390—410° за счет внешнего подвода тепла. Конденсат состоял из 50% хлористого метила, 35% хлористого метилена и 15% высших хлорпроизводных. Для получения в качестве основного продукта хлористого метилена, хлористый метил возвращался в реактор в виде добавки к исходной газовой смеси в количестве до 20 об.% от общего количества газа.

Вильсон и Хоуланд⁴⁸ при хлорировании метана использовали природный газ (2,5% — C₂H₆; 88,5% — CH₄; 9% — N₂) или газ, содержащий 87,4% — CH₄; 4,1% — CO₂; 0,2% — CO; 2,5% — O₂; 5,8% — N₂. При подаче метана 150 л/час, температуре 400—440° и соотношении Cl₂ : CH₄ = 0,37—2,02 выход по хлору составлял 92,5—98,8%. Газовая смесь состояла из 41,2—48,0% хлорметанов и 49,6—52,8% HCl. При разделении хлорметанов выделено: 16,9—61,0% CH₃Cl; 32,2—44,8% CH₂Cl₂; 7,6—36,3% CHCl₃; 4,6—13,9% CCl₄. Количество углерода составляло 0,038—0,121 г/час. При подаче CH₄ 150 л/час, Cl₂ 17 л/час, 440° (диаметр форсунки 1,06 мм) наблюдалось желтое пламя в месте входа смеси, которое сопровождалось выделением углерода. При подаче 75 л/час хлора и диаметре форсунки 2,5 см появлялось красное свечение, сопровождающееся сильным выделением сажи. При соотношении Cl₂/CH₄ = 0,1 выделяется 2 мг/час углерода, при 0,3—3; при 0,5—8,0; при 0,65—25 мг/час углерода.

Описан метод получения хлорпроизводных метана и хлористого водорода при хлорировании смеси метана с водородом, получающейся в качестве побочного продукта при крекинге керосина⁶⁰. Процесс осуществлялся в трех последовательно соединенных трубках высотой 2 м и диаметром 5 см. В каждой трубке находился слой песка, который поддерживался в турбулентном состоянии. Смесь метана с водородом, содержащую 40,5% последнего, пропускали со скоростью 370 л/час. Хлор поступал в три трубки со скоростью 215, 403 и 277 л/час, соответственно, температуру в трубках поддерживали равной 350, 360 и 413°.

Выходящий газ до его конденсации содержал 1,3% хлора и 83% HCl. Остаточный газ содержал 8,5% исходной смеси метана с водородом. 99% исходного метана найдены в хлорпроизводных и в остаточном газе.

В японском патенте⁶¹ опубликован метод получения низших хлорированных углеводородов и четыреххлористого углерода.

Алифатические углеводороды обрабатывают 1,2—5 молями Cl₂ и 1 молем HCl — газа при высокой температуре. При 500—700° из смеси 1 моля CH₄, 2 молей Cl₂ и 1 моля HCl получено (в молях): 0,23 CH₃Cl; 0,2 CH₂Cl₂; 0,11 CHCl₃; 0,01 CCl₄; возвращается 0,45 CH₄.

Штегнером, Марчевской и Трещанович⁶² проведен ряд опытов, направленных на повышение выхода CCl₄. Хлорирование проводилось без катализаторов при 390—400° с 5—6 кратным отношением CH₄ : Cl₂ (реактор из мягкой стали, выложен бентонитом). Установлено, что при по-

вышении температуры реакции до 420—440° и температуры конденсации паров до 20° можно повысить концентрацию CCl_4 в продуктах реакции до 50%, но при этом резко возрастает содержание C_2Cl_6 . Чтобы избежать большого расхода CH_4 и Cl_2 на побочные реакции, температуру конденсации паров следует поддерживать ниже 7—10°, хотя при этом концентрация CCl_4 не превысит 20—30%. Наилучшие результаты были получены при добавлении к циркулирующему газу смеси CH_2Cl_2 и CHCl_3 (1 : 1). При температуре реакции 435° и температуре конденсации 13° получен продукт, содержащий 65% CCl_4 .

Промышленное развитие производства хлороформа и четыреххлористого углерода из метана шло по линии применения двухступенчатого процесса⁶³, заключающегося в объемном хлорировании метана с преимущественным получением хлористого метилена и в жидкофазном фотокаталитическом хлорировании последнего с получением хлороформа и четыреххлористого углерода.

В настоящее время важное значение имеет процесс термического хлорирования метана с целью получения тетрахлорэтилена^{64—67} и четыреххлористого углерода. Так, 1 моль CH_4 и 5 молей Cl_2 смешивались с 9 молями горячего CCl_4 и такая смесь вводилась в реактор при 500—700° с получением 96% C_2Cl_4 ⁶⁴. Вместо CH_4 может быть применен этан и пропан.

В качестве одного из направлений в разрешении задачи отвода тепла реакций хлорирования и создания условий, обеспечивающих достижение глубокого хлорирования метана с преимущественным образованием CCl_4 заслуживает внимания хлорирование на движущемся теплоносителе.

Джонсон⁶⁸ при хлорировании смеси метана и водорода для преимущественного получения хлороформа и четыреххлористого углерода использовал тонко размолотый инертный материал в флюидизированном виде в трех последовательно соединенных реакторах без рециркуляции.

Чопоров и Тищенко²³ показали возможность глубокого хлорирования метана над движущимся контактом с преимущественным получением CCl_4 , используя в качестве охлаждающего агента химически инертный гранулированный движущийся теплоноситель при 390—500° и молярном отношении хлора к метану 2,6—3,6 : 1. Продукт реакции состоял из трех высших хлорпроизводных метана, содержание которых можно было изменять в значительных пределах регулированием отношения реагентов.

При увеличении отношения хлора к метану в указанных пределах содержание в продукте хлористого метилена и хлороформа понижалось от 11,0 до 6,0% и от 40,4 до 24,5% соответственно; в то же время содержание четыреххлористого углерода увеличивалось от 42 до 64%. С повышением отношения хлора к метану проскок хлора увеличивался от 2,7 до 8,0%, при этом расход хлора на 1 г продукта также увеличивался от 2,8 до 3,2 г; температура реакции 460—480°.

Вирио⁶⁹ для производства хлорпроизводных метана предложил специальную конструкцию реакционной аппаратуры и молярное соотношение $\text{Cl}_2 : \text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{Cl}$ менее 0,5.

Браун, Кольтон и Ландан⁷⁰ хлорировали углеводороды с C_1 — C_4 при 500—700°. Например: $1\text{CH}_4 + 3\text{Cl}_2 \rightarrow 4\text{HCl} + 0,48$ перхлорэтилена; $1\text{C}_2\text{H}_6 + 5\text{Cl}_2 \rightarrow 6\text{HCl} + 0,94$ перхлорэтилена.

Фостер и Франкиш⁷¹ рекомендуют метод производства полихлорметанов контактированием смеси Cl_2 паров CH_3Cl , CH_2Cl_2 (присутствие последнего не обязательно) и CHCl_3 , взятых в молярном соотношении хлорметан : хлор — 0,9—4 : 1, с измельченным (50—100 меш) турбулентно-движущимся инертным материалом при 250—390°.

При разделении хлорметанов получено: 3,5% CH_3Cl ; 21,5% CH_2Cl_2 ; 51,0% CHCl_3 ; 23,0% CCl_4 и 1% высококипящего продукта.

Хлорирование метана в СССР⁷²

В СССР в промышленном масштабе осуществлен термический способ хлорирования. В термическом процессе, наряду с реакциями образования хлоридов, идет реакция деструктивного хлорирования: $\text{CH}_4 + 2\text{Cl}_2 = \text{C} + 4\text{HCl}$, которая, как показала практика работы, становится заметной при температурах выше 570° (при отношении метана к хлору 3 : 1). При разработке условий хлорирования и создании конструкции хлоратора большое внимание уделялось тому, чтобы этот побочный процесс свести к минимуму. В качестве исходного сырья для хлорирования применяется метано-водородная фракция, являющаяся отходом цеха разделения пирогаза, следующего состава: метан — 72, водород — 23, этилен — 2, окись углерода — 0,5, кислород — 0,5, азот — 2,0 об. %.

Технологическая схема производства хлорметанов методом термического хлорирования метана следующая: хлор и метано-водородная фракция смешиваются в смесителе в соотношении 1 : 3 и подаются в хлоратор, где за счет экзотермической реакции поддерживается температура $500—520^\circ$. Температура регулируется изменением соотношения подаваемых в реактор компонентов. Реакционный газ, содержащий хлориды метана, 25% хлористого водорода, избыточный метан, водород и азот, проходит систему очистки от хлористого водорода, щелочную очистку, осушку раствором хлористого кальция, охлажденного кипящим аммиаком до -15° .

Нейтрализованный газ перед осушкой имеет следующий состав: хлористый метил 10—12, хлористый метилен 6—7, хлороформ 1,5—2, остаток (в пересчете на четыреххлористый углерод) 0,1, метан, водород, азот 80 об. %.

При осушке часть хлоридов конденсируется и отделяется от рассола. Эта смесь хлоридов имеет следующий состав: хлористый метил — 20, хлористый метилен — 50, хлороформ — 25, четыреххлористый углерод и другие хлориды — 5 об. %.

Газы после осушки компримируются до 10 ат. и охлаждаются до -40° . При этом конденсируется основная часть хлоридов. Конденсат имеет следующий состав: хлористый метилен — 45, хлороформ — 13, четыреххлористый углерод и другие хлориды — 2 об. %.

Избыточный метан, содержащий некоторое количество хлористого метила, возвращается на хлорирование (циркуляционный газ).

Смесь хлоридов подвергается последовательной ректификации на трех ректификационных системах, где выделяется хлористый метил (т. кип. -23°), хлористый метилен (т. кип. 42°) и хлороформ (т. кип. $61,2^\circ$).

Производство хлористого метиlena в Англии⁷³

При хлорировании метана, выделенного из коксового газа, основным продуктом является хлористый метилен, побочными — хлороформ и хлористый метил.

Неочищенный газ имеет следующий состав: 15—15,2% H_2 ; 6—7% CO ; 24—25% CH_4 ; 2—3% CO_2 ; 2—8% C_2H_6 ; 10—12% N_2 .

В результате водной и щелочной очистки и отделения водорода получается газ, содержащий 99,5% метана.

ТАБЛИЦА 2

Расход основного сырья и энергии и выход продуктов на 1 т хлористого метиlena

Наименование видов сырья, энергии и полученных продуктов	Единицы измерения	На 1 т хлористого метиlena
Хлор	т	4,08
Метано-водородная смесь	м ³	950
Электроэнергия	кв час	1500
Пар	мккал	6,20
Хлороформ	т	0,45
Соляная кислота в пересчете на хлористый водород	т	1,85

Хлоратор представляет собой сварной цилиндрический, внутри цементированный аппарат с внутренним диаметром 1200 мм, толщиной стенки

15 мм, высотой 4580 мм. Аппарат имеет насадку из фарфоровых колец 25×25, высотой 1 м. В центре установлена цементная труба длиной 2400 мм, в нее вставляется никелевая трубка, по которой подается и газ.

В производство поступает 480 м³ хлора в час и 240 м³ метана. Метан смешивается с циркуляционным газом, состоящим из 20—25% N₂ и 5% CH₃Cl (остальное — метан).

Процесс проводится при 410° внизу и вверху хлоратора и ~380—400° в середине. Расход коксового газа для подогрева составляет 5300 м³ в месяц для шести реакторов или 13 м³/час для одного реактора. Схема реактора изображена на рис. 4.

После охлаждения смесь хлоридов имеет состав: 48% CH₃Cl; 14% CHCl₃; 35% CH₂Cl₂; 3% CCl₄.

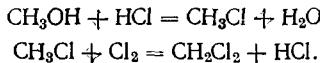
В результате ректификации CH₂Cl₂ отбирается в виде готового продукта (300—400 кг/час). После отделения CHCl₃ смесь хлорпроизводных содержит: 67—75% CH₂Cl₂; 33—25% CHCl₃.

Получение хлористого метилена в ГДР⁷⁴

Хлористый метилен практически получают двумя методами: 1) термическим хлорированием метана элементарным хлором; 2) этерификацией метанола соляной кислотой и дальнейшим хлорированием полученного хлорметила хлором.

В Германии в течение 30 лет работают преимущественно по первому методу. Метан, полученный из рурского газа, хлорировался с получением хлорметила, метиленхлорида, хлороформа и четыреххлористого углерода.

На электрохимическом комбинате в Биттерфельде применяется второй метод (рис. 5), более рентабельный благодаря меньшему расходу хлора. Если при хлорировании метана: CH₄+2Cl₂=CH₂Cl₂+2HCl, на 1 моль хлористого метилена расходуется 2 моля хлора, то при хлорировании метанола требуется 1 моль хлора:



Полученная соляная кислота может быть использована для осуществления первой реакции.

Реакция хлорирования в данном случае также не останавливается на стадии образования хлористого метилена, а идет дальше с образованием хлороформа и небольшого количества четыреххлористого углерода.

Подобным способом с этианолом получают 1,1-дихлорэтан, 1,1,1-трихлорэтан и 1,1,2-трихлорэтан⁷⁵.

На электрохимическом комбинате Биттерфельда разрабатывали и проверяли на полузаводских установках два метода использования хлороформа. Первый метод — хлорирование хлороформа до четыреххлористого углерода. При исследовании метода использования хлороформа⁷⁶ выяснилось, что последний целесообразно хлорировать в жидкой фазе. Другая возможность использования хлороформа — восстановление последнего до хлористого метилена.

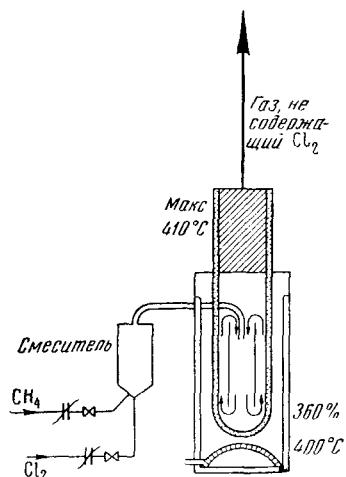


Рис. 4. Схема реактора

Предложен адиабатический метод хлорирования CH_4 , CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 или их смесей (также в смеси с инертными газами) при температуре ниже температуры разложения продуктов хлорирования⁷⁷.

Исходная смесь и продукты реакции с конечной температурой 380—420° поступают через цилиндрическое сопло в реактор в объемном соотношении выше 3:1 («коэффициент циркуляции»). Реакция с Cl_2 почти количественная, остатки его вступают в реакцию в вспомогательной камере (внутри или вне реактора), так что выходящие из реактора газы содержат менее 0,05% Cl_2 . Исходный газ может поступать в реактор

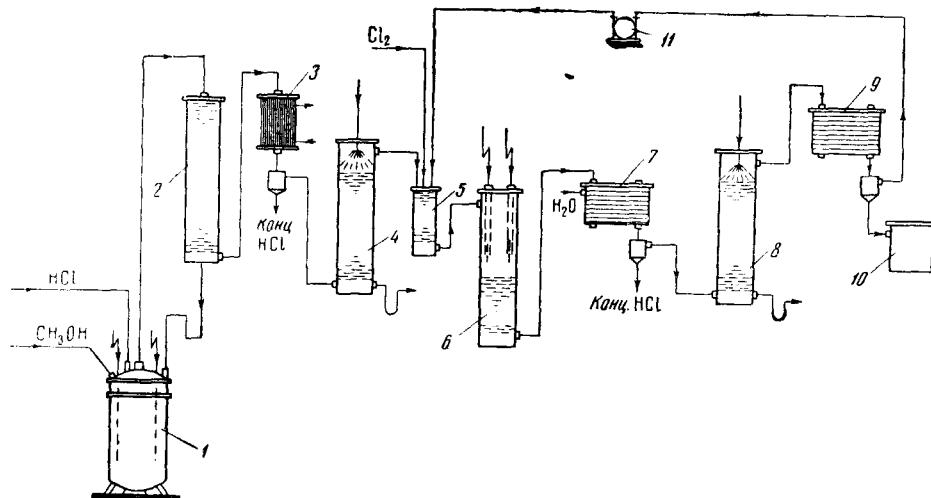


Рис. 5. Схема получения хлористого метилена на Биттерфельдском электрохимическом комбинате. 1 — куб гидрохлоратора, 2 — гидрохлоратор, 3 — холодильник, 4 — скруббер, 5 — смеситель, 6 — хлоратор, 7 — абсорбер для HCl , 8 — скруббер, 9 — холодильник глубокого охлаждения, 10 — сборник сырого продукта, 11 — насос для возврата газа

с температурой от —20 до +320°. Реактор и прочие части, соприкасающиеся с реакционной смесью, изготавливаются из никеля или высоконикелевых сталей. Перед пуском реактор нагревают до начальной температуры реакции, одновременно пропуская через него горячий циркуляционный газ, содержащий CH_4 или его хлорпроизводные. По достижении начальной температуры реакции подают Cl_2 . При составе смеси (объем. %) из 18 Cl_2 ; 56,8 CH_4 ; 7,9 CH_3Cl ; 0,4 CH_2Cl_2 и 16,9 инертного газа (температура смеси на впуске в реактор 15°, коэффициент циркуляции 5:1) продукты реакции состоят из 20,3 CH_3Cl ; 52,5 CH_2Cl_2 ; 26,1 CHCl_3 и 1,1 CCl_4 , тогда как при смеси из 9,2 Cl_2 ; 67,2 CH_4 ; 9 CH_3Cl ; 0,3 CH_2Cl_2 ; 14,3 инертного газа (температура смеси на впуске в реактор 190°, коэффициент циркуляции 5:1) продукты реакции состоят из 25,2 CH_3Cl ; 58,4 CH_2Cl_2 и 16 CHCl_3 . Преимущества этого способа хлорирования метана следующие: отсутствие наружного обогрева реактора исключает отложение углерода на стенах реактора, независимость реакции от наружного обогрева реактора позволяет увеличивать последний до любых размеров; возможность регулировать коэффициент циркуляции позволяет максимально использовать теплоту реакции; так, при коэффициенте циркуляции 5:1 теплота реакции, передаваемая свежему газу, составляет 83,3% и лишь 16,7% уносится с продуктами реакции. Опубликованы результаты заводских испытаний получения хлорметанов прямым хлорированием природного газа⁷⁸. Природный газ в смеси с Cl_2 (молярное отношение $\text{Cl}_2 : \text{CH}_4 = 0,2—0,5$) подают в реакционную камеру с внешним обогревом, где происходит хлорирование при 400—420°, образуется смесь всех хлорпроизводных метанов.

Новый процесс производства четыреххлористого углерода

Обычно четыреххлористый углерод получали действием элементарного хлора на сероуглерод⁷⁸⁻⁷⁹, но в последнее время этот процесс заменен термическим или фотохимическим хлорированием метана⁸⁰. Описано термическое хлорирование метана, разработанное в Румынии⁸¹.

Сырьем служит природный газ высокой степени чистоты и электролитической хлор. Реакцию ведут в реакторе, который изготовлен из чугуна и внутри покрыт слоем кислотоупорного цемента с большим содержанием тонкораздробленного кварца.

Температура в реакторе поддерживается 380—400°. В результате реакции образуется смесь следующего состава (в молях): 0,020 CH₄; 0,1410 CHCl₃; 0,9369 CCl₄; 4,1671 HCl. Выход продуктов хлорирования считая на хлор равен 95%. Хлор полностью вступает в реакцию, и газы после скруббера содержат всего 1,5—2,5% метана.

Пользуясь этим же процессом, можно получить с хорошим выходом и другие продукты хлорирования, например, хлористый метилен и тетрахлорэтилен.

2. ТЕРМИЧЕСКОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ ЭТАНА

В значительно меньшей степени, чем хлорирование метана, исследованы реакции хлорирования других газообразных парафиновых углеводородов — этана, пропана, бутанов.

Термическое хлорирование этана, которое происходит при 600°, также нашло промышленное применение⁵⁹. Этому процессу сопутствует ряд побочных реакций:

- а) C₂H₆ + Cl₂ → C₂H₅Cl + HCl;
- б) C₂H₆ + 2Cl₂ → C₂H₄Cl₂ + 2HCl;
- в) C₂H₅Cl ⇌ C₂H₄ + HCl;
- г) C₂H₄ + Cl₂ → C₂H₄Cl₂.

Несмотря на образование побочных продуктов, основным продуктом реакции хлорирования этана все же является хлористый этил. При хлорировании этана в продуктах хлорирования присутствует незначительное количество хлористого винила, образующегося вследствие пиролиза дихлорэтана. Этан хлорируется настолько легче метана, что оказывается возможным хлорировать этот углеводород в газах, содержащих только 10% этана в смеси с метаном (свыше 90%) без заметного образования хлорпроизводных метана⁸².

Вопросам термического и частичного каталитического хлорирования этана были посвящены исследования Богана и Раста^{83, 84}.

В американском патенте⁸⁵ описан двухстадийный процесс хлорирования углеводородов, содержащих в молекуле 2—6 атомов углерода. Первая стадия процесса заключается в одновременном металептическом хлорировании углеводорода или частично галоидированного углеводорода и пиролитическом расщеплении галоидонпроизводного. Количества реагирующих веществ могут быть подобраны так, что продукты, получаемые при одном процессе, служат исходными веществами при втором процессе. Так, присоединением хлора к ацетилену получают тетрахлорэтан, смесь последнего с хлором и этаном служит исходным материалом для получения тетрахлорэтилена и трихлорэтилена (по первой стадии). Часть тетрахлорэтилена и трихлорэтилена может быть по процессу второй стадии превращена в смесь пентахлорэтана и гексахлорэтана.

Хлорирование, так же как и бромирование этана и высших парафиновых углеводородов проводилось в вертикальной трубе, нагретой до 350° и заполненной хлористым или бромистым натрием⁸⁶. В эту трубу непрерывно пропускалась смесь трехокиси серы и углеводорода. Так, применяя

этан, были получены 1-хлор-2-бромэтан, 1-хлор-1-бромэтан. В подобной реакции при температуре от 300 до 325°, используя только NaBr было получено ~91% бромистого этила.

3. ТЕРМИЧЕСКОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ ПРОПАНА И ДРУГИХ ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Пропан хлорируется легче метана и этана, образуя при этом монохлориды и полихлориды.

Результаты хлорирования пропана подтверждают достоверность правил, сформулированных Хассом. По этим правилам скорости замещения хлором атомов водорода у первичных, вторичных и третичных атомов углерода при 300° относятся как 1,00 : 3,25 : 4,43. При хлорировании 2 молей пропана 1 молем хлора последний вступает в реакцию полностью, причем получается фракция, состоящая из 52,4% 2-хлорпропана и 47,6% 1-хлорпропана. Пропан содержит 6 атомов водорода при первичных атомах углерода и 2 атома при вторичном атome углерода; отсюда, отношение 1-хлорпропана к 2-хлорпропану в продуктах реакции должно быть равно $\frac{6 \cdot 1,00}{2 \cdot 3,25}$, что соответствует 48% 1-хлорпропана и 52% 2-хлорпропана. При отношении пропана к хлору, равному 2 : 1, образовывалось ~15% полихлоридов; при отношении 8 : 1 количество получавшихся полихлоридов снижалось до 5%. Однако во всех этих случаях отношение количеств монохлорпропанов оставалось без изменения. Дальнейшее хлорирование 1- и 2-хлорпропанов приводит к образованию смеси 1,1-, 1,2-, 1,3-, 2,2-дихлорпропанов. Из 1,3-дихлорпропана получают важное анестезирующее вещество циклонпропан, который раньше производили из триметиленгликоля⁵⁹.

Масон и Велер⁵³ изучали чисто термическое хлорирование пропана, применяя избыток углеводорода по сравнению с хлором, высокие температуры и высокие линейные скорости реагентов. При этих условиях глубина хлорирования может быть ограничена получением монохлорида в качестве основного продукта.

Фрувирт⁸⁷ хлорированием углеводородов получал смесь перхлорэтилена и четыреххлористого углерода. Смесь газообразных алифатических углеводородов, содержащих более 2 атомов углерода (за исключением C_2) или соответствующих галоидопроизводных, обрабатывалась при 300—800° (лучше 500—600°) примерно теоретическим количеством хлора, причем в случае применения смеси исходных углеводородов с нечетным числом атомов углерода получалась смесь перхлорэтилена с четыреххлористым углеродом, выход 92%. Исходными веществами могут быть пропан, смесь пропана и пропилена, бутана, изобутана или смесь метилпентана, гексана и метилцикlopентана.

Советские исследователи Креццель, Топчиев и Ильина¹⁹ изучали хлорирование пропана в проточной системе при молярном отношении $C_3H_8 : Cl_2 = 1 : 2$ и объемной скорости 30 час⁻¹. Хлорирование начинается при 180°. С повышением температуры растет степень использования хлора, причем более быстро в реакционной трубке, заполненной отрезками стеклянных палочек, чем в пустой. Эти результаты объясняются цепным механизмом реакции. Полученные при этом данные показаны в табл. 3.

Как видно из табл. 3, объемная скорость в изученном пределе ее изменения мало сказывается на отношении между полученными хлорпропанами различных степеней замещения. Это отношение зависит от состава реакционной смеси.

Из рис. 6 видно, что при термическом хлорировании пропана 100%-ное использование хлора достигается при 300°. Изменение объемной скорости в пределах 11—85 час⁻¹ мало влияет на состав продуктов хлорирования. При отношении $C_3H_8 : Cl_2 = 4 : 1$ температура почти не влияет на отношение между моно- и дихлорпропанами. Продукт реакции содержит 81,2—83,9% монохлорпропанов (из них 57,2% 1-хлор- и 42,8% 2-хлорпропана).

и 16,1—18,8 дихлорпропанов (среди них все возможные изомеры). При соотношении $C_3H_8 : Cl_2 = 2 : 1$ повышение температуры реакции от 310

ТАБЛИЦА 3

Темпера- тура, °С	Продол- житель- ность, мин	Молярное отношение $C_3H_8 : Cl_2$	Объемная, скорость, час ⁻¹	Состав продукта, вес %		
				монохло- риды	дихлориды	трихло- риды
310	265	0,94:1	46	48,2	41,0	10,8
315	220	0,80:1	75	34,0	55,0	11,0
314	730	1:1	11	51,7	41,0	7,3
314	410	0,95:1	42	47,9	40,5	11,6
310	348	3,80:1	85	89,0	11,0	—
310	600	3,90:1	28	84,7	15,3	—
310	300	1,39:1	57	69,5	24,7	5,8
317	360	1,47:1	28	69,6	26,9	3,5
320	340	1,46:1	37	53,5	38,4	8,1

до 398° приводит к повышению содержания дихлорпропанов от 20,2 до 34,3% и трихлорпропанов от 1,5 до 7,7%.

Экспериментальные данные, полученные при изучении влияния отношения между пропаном и хлором на состав продуктов реакции, представлены на рис. 7.

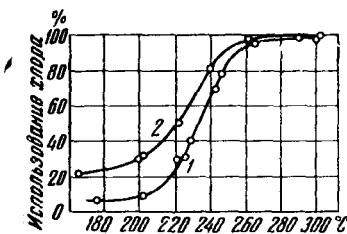


Рис. 6. Зависимость степени использования хлора от температуры. 1 — пустая трубка, 2 — трубка с заполнением

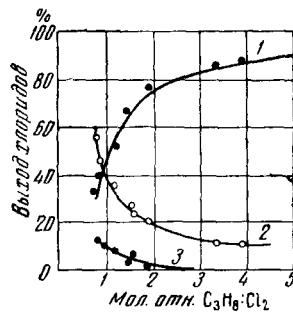


Рис. 7. Влияние отноше-
ния $C_3H_8 : Cl_2$ на состав
продуктов хлорирования.
1 — монохлориды, 2 — ди-
хлориды, 3 — трихлориды

Из рис. 7 видно, что увеличение молярного избытка углеводорода в реакционной смеси приводит к уменьшению выхода ди- и трихлорзамещенных пропанов.

Топчиев и Кренцель⁸⁸ хлорировали пропан на модельной установке, как и в ранее упомянутой работе²³, с движущимся теплоносителем (мульбитом). Исходный пропан имел состав: (вес. %) 95,3 C_3H_8 ; ~4,2 C_2H_6 ; ~0,5 C_4H_{10} . Опыты проводились при 360—395° и объемной скорости 60—180 час⁻¹.

Из ряда проведенных опытов выяснилось, что изменение отношения хлора к пропану от 1,58 до 2,1 приводит к незначительному понижению выхода ди- и трихлорпропанов и увеличению выходов полихлорпропанов. Дальнейшее увеличение отношения хлора к пропану до 2,38 при относительно высоких объемных скоростях приводит к увеличению ди- и трихлорпроизводных до 80—81% против 68—73% при отношении хлора к пропану, равном 2,1. Количество образующихся монохлорпропанов незначительно (1—4%) и остается почти постоянным при изменении отношения хлора к пропану от 1,58 до 2,38. При разгонке отдельных фракций выделены 1,1-; 1,2-дихлорпропаны, 1,1,2- и 1,2,3-трихлорпропаны, 1,1,1,2- и 1,1,2,2-тетрахлорпропаны.

Результаты проведенных опытов по глубокому хлорированию пропана на движущемся теплоносителе показали, что этот процесс может приме-

няться для более глубокого хлорирования пропана и использования продуктов реакции для деструктивного хлорирования с целью получения четыреххлористого углерода и тетрахлорэтилена.

По патенту ФРГ 946 891⁸⁹ хлорпроизводные получаются хлорированием насыщенных, ненасыщенных или хлорированных углеводородов, содержащих не менее двух атомов углерода. Так, смесь 9 об.% Cl₂ и 91 об.% пропана при начальной температуре 250° и температуре в реакционной камере 360° дает хлорированный продукт, состоящий из 18,2 вес. % изопропилхлорида, 34,6 вес. % *n*-пропилхлорида; 43,2 вес. % 1,2-дихлорпропана и 4,0 вес. % 1,2,3-трихлорпропана.

Кренцель и Покатило⁹⁰ исследовали термическое хлорирование *n*-бутана как первую стадию получения бутиловых спиртов черезmonoхлорбутаны. Исходным сырьем служил 98—98,5%-ный *n*-бутан, получаемый ректификацией технической бутан-изобутановой фракции. В результате многочисленных опытов было установлено: хлорирование *n*-бутана со 100%-ным использованием хлора протекает при температурах выше 250°; заполнение реакционной трубки стеклянной насадкой, в качестве инертного наполнителя, приводит к снижению начальной температуры хлорирования, но не снижает той температуры, при которой наступает полное использование хлора. При объемной скорости реагирующих газов в пределах до 500 час⁻¹ и при 4,5-кратном молярном избытке бутана в исходной реакционной смеси достигается образование продуктов хлорирования, состоящих из monoхлорпроизводных. При меньшем избытке углеводорода выход monoхлоридов не превышает 80% при любых объемных скоростях. Полученные monoхлориды содержали ~60% вторичного бутилхлорида и примерно 40% первичного *n*-бутилхлорида. При 400° содержание 1-хлорбутана возрастает до 50%.

Топчиев, Андреев и Кренцель⁹¹ провели серию опытов по термическому хлорированию изобутановой фракции следующего состава (в об. %): изобутан 66,5; *n*-бутан 25,8; бутилен 5,8; пропан 0,9; изопентан 0,6; *n*-пентан 0,3; остаток 0,1. Термическое хлорирование этой фракции со 100%-ным использованием хлора протекало при тех же температурах, что и хлорирование *n*-бутана. Однако при хлорировании изобутановой фракции наблюдается более высокий выход полихлоридов, чем в случае хлорирования *n*-бутана при тех же соотношениях между углеводородом и хлором. В то время как при хлорировании *n*-бутана при 4-кратном избытке углеводорода наблюдается 100%-ный выход monoхлорпроизводных, в случае хлорирования изобутана даже при большем соотношении углеводорода к хлору выход monoхлоридов составляет только ~94%.

Рассчитанная Топчиевым, Кренцелем и Андреевым⁹² на основании экспериментальных данных энергия активации реакции хлорирования изобутановой фракции составляла 20 000 кал/моль, а рассчитанная ими энергия активации хлорирования *n*-бутана в таких же условиях составляла 39 000 кал/моль. Этим может быть объяснен и более высокий выход полихлоридов при хлорировании изобутана.

Работы, посвященные экспериментальному изучению реакций хлорирования алканов как первой стадии получения спиртов, проведены Наметкиным и Серебренниковой⁹³. Интересный способ термического парофазного хлорирования *n*-пентана и изолентана до амилихлоридов описали Эйрис⁹⁴ и Кларк⁹⁵.

Кох, Шталькамп, Берель⁹⁶, Добрянский и Гуревич⁹⁷, Лемке и Тищенко⁹⁸ проводили парофазное и жидкофазное хлорирование *n*-пентана, с целью получения дихлоридов. Добрянский и Гуревич⁹⁷ указывают на то, что при синтезе monoхлоридов парофазное хлорирование более целесообразно.

Давыдова, Папкина и Тищенко⁹⁹ впервые проводили жидкофазное хлорирование синтетического изолентана до хлоридов при 18—20° и парофазное хлорирование того же углеводорода в приборе Курсанова¹⁰⁰.

При затрате 2 г/молей хлора на 1 г/моль изолентана продукт реакции содержал ~30% монохлоридов, 60% дихлоридов и 10% трихлоридов. В смеси продуктов реакции найдены 2,3-дихлор-2-метилбутан, 2,4-дихлор-2-метилбутан и 1,4-дихлор-2-метилбутан.

Марковников⁶ хлорировал *n*-гексан в атмосфере сухого и влажного хлора. Им было показано, что лучший выход монохлорида получается при работе с влажным хлором.

Работы, проведенные в области хлорирования гексанов, не дают ясного и полного ответа на вопрос, при каких условиях идет процесс хлорирования гексана с преимущественным образованием монохлоридов при полном использовании хлора.

Развивая работу Наметкина и Серебренниковой⁹³, Галанина¹⁰¹ провела хлорирование *n*-гексана, выделенного из нефти. Для получения максимальных выходов монохлорида подбирались оптимальные условия реакции хлорирования. Полное использование хлора и максимальный выход монохлорида достигался при 235°, отношении $C_6H_{14} : Cl_2 = 10 : 1$, объемной скорости 0,73 л/час. Дальнейшее повышение температуры не дало лучших результатов, а понижение ее снизило выход монохлорида. При отношении гексана к хлору равном 3 : 1 и 6 : 1 наблюдались частые вспышки в реакторе, вызывающие местные перегревы и отложение угля на стенках реактора. Накопленный монохлорид был разогнан на ректификационной колонке на фракцию с т. кип. 122—125° (соответствует 2-хлоргексану) и фракцию с т. кип. 134—136° (соответствует 1-хлоргексану). С целью получения дихлоргексанов были поставлены опыты двухступенчатого хлорирования. Полученный монохлоргексан подвергался вторичному хлорированию. При определенных условиях был получен дихлоргексан с выходом 98,7%.

Галанина и Некрасов²⁷ хлорировали *n*-гептан при высокой температуре в паровой фазе с целью получения максимального выхода монохлорида и полного использования поступающего в реакцию хлора. Хлор вводили в избытке по отношению к углеводороду. Образовавшийся монохлорид тотчас же удаляли из сферы реакции. Опыты показали, что с повышением температуры увеличивается выход монохлорида, хлор полностью вступает в реакцию, образуя монохлорид с выходом 96,5% при температуре 260°, объемной скорости 0,72, соотношении 10 : 1.

Мак-Би и Хасс¹⁰² хлорировали пропан, *n*-бутан, *i*-бутан, *n*-пентан, *i*-пентан и *n*-гептан при атмосферном давлении. Авторы установили следующие закономерности.

1. Если хлорируется алифатический углеводород при повышенной температуре или под действием света, то образуются все теоретически возможные изомеры.

2. При низких температурах водородные атомы при вторичных и третичных углеродных атомах замещаются с большей скоростью, чем при первичных.

3. При 600° и выше хлорирование не является избирательным, и все водородные атомы замещаются с одинаковой скоростью; в этих условиях выход первичных изомеров в случае *i*-бутана достигает ~90 об. % общей суммы монохлоридов, в случае *n*-бутана — 60% и в случае пропана — 75%.

Мак-Би, Хасс и др.¹⁰³ занимались термическим хлорированием углеводородов в газовой фазе под давлением и при высокой температуре. При 500° и давлении 500 атм, с применением большого избытка хлора из пентана получены, например, 90% теоретического количества CCl_4 и 10% гексахлорэтана. Из гексана или октана при давлении 100 атм и 300—360° получены четыреххлористый углерод и гексахлорбутадиен. Отложения угля при этом не наблюдалось.

Некрасова и Шуйкин¹⁰⁴ изучили возможность термического хлорирования *n*-гексана, *n*-пентана, *n*-нонана и *n*-декана и установили оптималь-

ные условия процесса и основные его закономерности. Хлорирование этих углеводородов проводилось термическим способом в наровой фазе в отсутствие света. При таких условиях реакция может быть ограничена образованием первичных или вторичных монохлоридов или дигалоидопроизводных. Изучение зависимости направления реакции хлорирования от температуры показало, что для каждого из углеводородов существуют определенные наиболее благоприятные условия образования моно- и дихлоргидридов. Так было показано, что оптимальной температурой для образования 1-хлоргексана является 197°, для 1-хлорнанана 317°, 1-хлоргептана 257°, 1-хлороктана 277° и для 1-хлордекана 357°. Оптимальное время контактирования составляет 0,2—0,3 сек., и молекулярное соотношение углеводорода и хлора лежит в пределах от 6 : 1 до 10 : 1 в зависимости от природы углеводорода. Установлены также условия для получения высоких выходов вторичных галоидоалкилов. Оптимальная температура для получения вторичных монохлоридов *n*-гексана 77°, *n*-гептана 137°, *n*-октана 177°, *n*-нонана 187° и *n*-декана 197°.

С целью получения дигалоидоалканов было проведено хлорирование 1-хлоргексана и 1-хлоргептана. Оба монохлорида были превращены методом термического хлорирования в соответствующие дихлориды с почти количественным выходом.

Таким образом, проведенное исследование послужило основанием для того, чтобы предложить метод получения хлоралканов, позволяющий в простой и доступной аппаратуре синтезировать производные алканов в зависимости от условий проведения реакции. Этот способ назван авторами методом направленного термического хлорирования.

III. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

В значительно меньшей степени, чем термическое хлорирование исследованы процессы каталитического и фотохимического хлорирования, также главным образом на примере метана и этана.

Каталитическое хлорирование изучалось с целью выяснения возможности снижения температуры хлорирования при применении различных твердых катализаторов.

До настоящего времени вопросам гомогенного катализа в реакциях хлорирования углеводородов уделялось очень мало внимания, тем не менее применение гомогенных катализаторов в радикальных реакциях приводит к весьма интересным результатам, как это показано Толчевым и Аланией¹⁰⁵.

Из литературных данных известно, что в качестве катализаторов применялись различные хлориды металлов (хлорное железо, хлористое серебро, частично восстановленная хлористая медь, хлористый алюминий, хлористый марганец, пятихлористая сурьма, уголь, пропитанный хлоридами платины, цинка, кадмия, олова, свинца), а также различные адсорбирующие материалы, смешанные с мелкораздробленной окисью кальция^{106—111}.

Условия хлорирования парафиновых углеводородов в целях получения заданных продуктов зависят не только от характера взятого катализатора, но и от исходного углеводорода.

При фотохимическом хлорировании парафинов такие катализаторы, как хлориды сурьмы, олова, алюминия, титана, висмута, а также йод и сера, не оказывают заметного влияния на отношение скоростей замещения атомов водорода у первичных и вторичных атомов углерода.

1. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ МЕТАНА

Среди неорганических катализаторов хлорида меди чаще других привлекала к себе внимание исследователей.

Еще Босуэл и Мак-Лауглин¹¹² и Динслей¹⁰⁹ показали целесообразность применения хлорной меди при каталитическом хлорировании метана с целью получения хлористого метила.

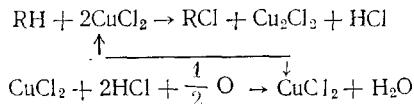
Подтверждением и дальнейшим развитием этого служит работа Мамедалиева с сотрудниками¹¹³, в которой показано, что при получении хлористого метила из природного газа лучшие результаты дает хлорная медь на пемзе, промотированная хлористым церием. Катализаторы, обладающие большой адсорбционной способностью по отношению к хлору, не годны для получения CH_3Cl , но благоприятствуют образованию более высоких хлорированных продуктов, особенно CCl_4 , вероятно, потому, что они обладают способностью удерживать на своей поверхности хлорпроизводные метана в большей степени, чем метан и тем самым способствуют более глубокому хлорированию^{112–116}.

Поляни и Богданги¹¹⁷ в своем патенте указали, что можно получать хлористый метил, прибавляя небольшие количества паров натрия, кадмия или цинка к смеси хлора и метана, а Мартин и Люкс¹¹⁸ хлорировали метан в присутствии паров низших хлоридов многовалентных элементов, способных образовывать высшие хлориды, например, в присутствии хлористой сурьмы. Слер¹¹⁹ описал метод хлорирования насыщенных углеводородов (включая также и метан) в нагретой реакционной камере, наполненной кусками графита.

Применение катализаторов в процессе хлорирования метана с целью получения его хлорпроизводных обсуждалось в ряде других работ⁵⁰.

Опубликованные работы по каталитическому хлорированию метана позволяют сделать следующий вывод: для получения оптимального выхода CH_3Cl требуется значительный избыток метана по сравнению с хлором, а также довольно высокая температура в реакционной трубке (пустой или наполненной пористым материалом), тогда как для получения CCl_4 , прежде всего необходим избыток хлора над метаном и присутствие активных катализаторов; тенденция реагирующей смеси к взрыву снижается введением в реакционную зону таких газов, как двуокись углерода или азот. При хлорировании метана образуется хлористый водород, на образование которого расходуется не менее 50% исходного хлора на каждый атом хлора, связанный с метаном. Поэтому изыскание новых способов хлорирования углеводородов, которые сводили бы к минимуму образование хлористого водорода, представляет теоретический и практический интерес^{120, 121, 122}.

Хлорирование в присутствии переносчиков хлора — расплавов некоторых солей, главным образом солей меди, дает возможность осуществить не только обычное, но и окислительное хлорирование углеводородов с одновременным использованием хлористого водорода²⁴.



При проведении этого процесса тепловой эффект реакции хлорирования частично компенсируется эндотермичностью реакции регенерации хлорной меди, из-за чего возможно более легкое и мягкое регулирование теплового режима хлорирования. В качестве переносчиков хлора используется чистая хлорная медь или эвтектические смеси солей, например:



Применение расплавов солей хотя и упрощает теплоотвод, но создает некоторые дополнительные затруднения, связанные с необходимостью циркуляции в реакционной системе расплава при высокой температуре.

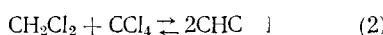
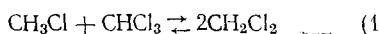
Обстоятельные работы по изучению кинетических закономерностей хлорирования метана в присутствии расплавов солей были опубликованы за последние годы¹²³.

Майнер и Тоуд¹²⁴ сообщают о возникновении местного перегрева в случае применения неподвижного катализатора (хлорной меди на пемзе) для хлорирования метана при 440—550° в присутствии хлористого водорода и кислорода. Авторы проводили опыты по окислительному хлорированию метана с применением следующих систем:

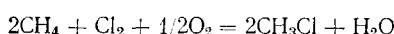
1. HCl — воздух — метан,
2. HCl — кислород — пар — метан,
3. Хлор — воздух — метан.

Анализ результатов опытов показал, что в реакционном газе содержались все четыре хлорпроизводных метана, хотя их соотношения существенно отличались в зависимости от применяемых систем, как показано на рис. 8.

То же было отмечено Вильсоном и Хоулондом⁴⁸. Авторы показали, что такая зависимость может быть объяснена существованием равновесия между CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 и CCl_4 по следующим реакциям:



Майнер и Тоуд нашли, что превращение хлора в смеси с метаном и воздухом в хлорпроизводные метана по реакции:



составляло 70—90%, а превращение хлористого водорода по реакции:

$$\text{CH}_4 + \text{HCl} + 1/2\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$$

65—80%.

Конверсия метана составляет 10—40% от введенного в реакцию углеводорода. Кроме того, в зависимости от условий проведения опыта 20—50% введенного метана сгорало на перегретых участках катализатора вследствие плохого отвода тепла из зоны реакции.

Судя по опубликованным данным советских²⁴ и зарубежных¹²⁵ исследователей возможно окислительное хлорирование метана в струйной системе с гетерогенным катализатором, представляющим пористый материал. В определенных условиях удается получить преимущественно CCl_4 (до 75% к полученным хлорпроизводным метана).

Хурхиль, Чечил и Томас¹²⁵ получили хлорпроизводные углеводородов, применяя расплавы солей NH_4Cl и хлоридов, бромидов и фторидов металлов I и II группы периодической системы, например CuCl , NaCl , ZnCl_2 , KCl при 250—500° и органических соединений, преимущественно низших алифатических спиртов. В расплаве солей CuCl , NH_4Cl и ZnCl_2 опыты проводились при 335—347°.

Корин¹²⁶ указывает, что в качестве переносчика хлора может применяться и HgCl_2 . При этом хлорирование проводится в паровой фазе при 500—650° по реакции:



Вдовиченко, Галенко, Саришвили²⁵ исследовали возможность осуществления прямого окислительного хлорирования природного газа в расплаве солей KCl — ZnCl_2 с добавкой в качестве катализатора CuCl_2 . Исследование процесса производилось со смесью газов: метан — кислород — хлор и метан — воздух — хлор.

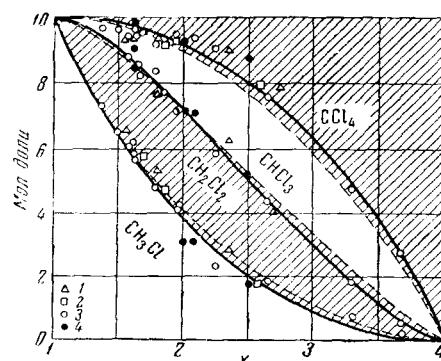


Рис. 8. Распределение хлорпроизводных метана в продукте. X — отношение атом хлора: г. моль хлорированного продукта

1 — HCl — воздух — CH_4 ; 2 — HCl — O_2 — пар — CH_4 ; 3 — Cl — воздух — CH_4 ; 4 — CH_4 — Cl_2

Опыты, проведенные для выяснения условий окислительного хлорирования метана в расплаве смеси $ZnCl_2-KCl-CuCl_2$, показали, что с повышением температуры содержание непрореагированного хлора в газе после реактора уменьшается от 2,5 об. % при 360° до 0 % при 500° . Оптимальная температура реакции 450° . При понижении температуры выход хлорпроизводных падает из-за увеличения количества непрореагировав-

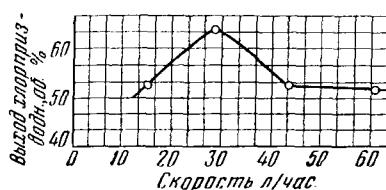


Рис. 9. Зависимость выхода хлорпроизводных от скорости потоков газовой смеси. Условия опытов: температура 460° , соотношение компонентов газовой смеси $CH_4 : O_2 : Cl_2 = 1 : 0,175 : 0,240$

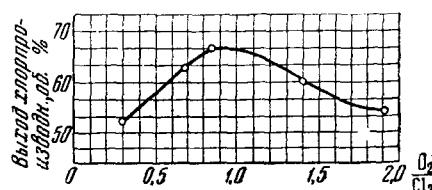


Рис. 10. Зависимость выхода хлорпроизводных от отношения кислорода к хлору. Условия опытов: температура реакции 460° . Скорость газа — 30 л/час

шего хлора в продуктах реакции. При повышении температуры выход хлорпроизводных уменьшается вследствие деструктивного хлорирования метана до хлористого водорода и сажи, обнаруживаемой визуально. Результаты опытов, представленные на рис. 9, показывают, что максимальный выход хлорпроизводных получен при скорости ~ 30 л/час. Зависимость выходов хлорпроизводных от соотношения компонентов газовой смеси при 460° и скорости газа 30 л/час, представленная на рис. 10, показывает, что выход хлорпроизводных 60—68 об. % достигается при соотношении кислорода к хлору в пределах 0,68—0,85.

Таким образом, при окислительном хлорировании метана в расплаве $KCl-ZnCl_2-CuCl_2$ при оптимальных условиях опыта выход хлорпроизводных метана, считая по хлору, достигает 60—64 об. %, что превышает выход хлорпроизводных, полученных объемным термическим (не окислительным) хлорированием метана на 11—15 %.

В условиях прямого окислительного хлорирования метана в расплаве $KCl-CuCl_2-ZnCl_2$ получаемая смесь хлорпроизводных метана на 85—90 мол. % состоит из хлористого метила, хлористого метилена в смеси 9—14 %, хлороформа 2—5 %, четыреххлористого углерода до 1 %.

Биджават, Патель и Потнис¹²⁷ описали применение принципа псевдоожженных слоев при хлорировании метана. В качестве катализаторов применяли активированный уголь, пемзу и хлорид меди на пемзе, сравнивая их активность с активностью инертного вещества — песка. Эти авторы получили четыреххлористый углерод из метана в реакторе с псевдоожженным слоем. Метан имел следующий состав: 90 % CH_4 ; 9,4 % CO_2 ; 0,2 % CO ; следы H_2 и N_2 ; O_2 отсутствует.

Схема установки для хлорирования метана представлена на рис. 11.

Опыты проводились при отношении хлор : метан = 4 : 1, скорости подачи хлора 0,5—2,2 моля в час, и температуре реакции 250—500°.

Из рис. 12 видно, что при любых скоростях подачи, выход CCl_4 возрастал по мере повышения температуры реакции до максимума, дальнейшее повышение температуры приводило к уменьшению выхода.

На рис. 13 показано, что самый высокий выход CCl_4 получается при использовании в качестве катализатора — активированного угля, а самый низкий — при применении песка. Выход CCl_4 составлял 90 % от теоретического, считая на хлор.

Миклей и Триллинг¹²⁸ нашли, что коэффициент теплопередачи в псевдоожженных слоях в 3—70 раз выше, чем в пустых трубках.

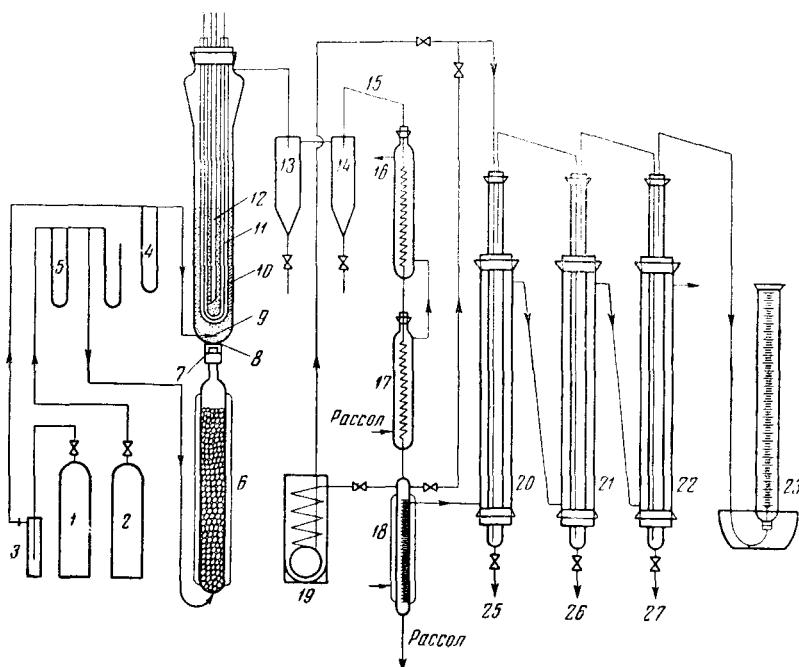


Рис. 11. Схема установки хлорирования метана. 1, 2 — цилиндры, 3 — склянка с серной кислотой, 4 — манометр для метана, 5 — манометр для хлора, 6 — предварительный подогреватель, 7, 12 — хромель — алиумелевая термопара, 8 — распределительная тарелка, 9 — ввод, расположенный на расстоянии 2,5 см над распределительной тарелкой, прикрепленной ко дну реактора, 10 — реактор с псевдоожиженым слоем, 11 — внутренний нагреватель из никромовой проволоки, 13 — пылеволовитель, 14 — циклон, 15 — воздушный конденсатор, 16, 17 — змеевиковые конденсаторы, 18 — конденсатор «труба в трубе», 19 — добавочный конденсатор, 20, 21, 22 — абсорбера, 23 — градуированный цилиндр, 24—27 — краны для отвода хлорметанов в ловушку

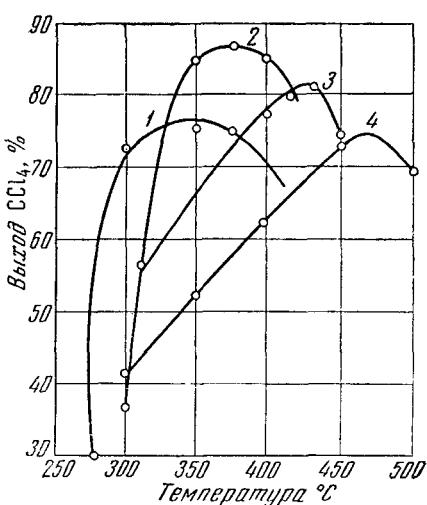


Рис. 12. Влияние температуры и скорости подачи хлора на выход CCl_4 . Использовано псевдоожженное твердое вещество — активированный уголь. Скорость подачи хлора, моль/час: 1 — 1,01; 2 — 1,31; 3 — 1,93; 4 — 3,20

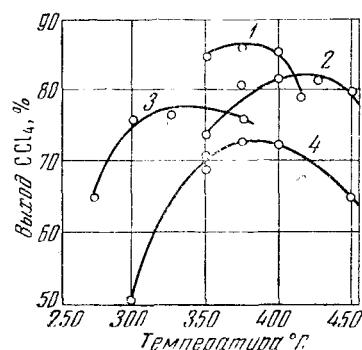


Рис. 13. Влияние характера псевдоожженного твердого вещества на выход CCl_4 . Псевдоожженное твердое вещество: 1 — активированный уголь, 2 — пемза, 3 — хлорная медь на пемзе, 4 — песок

Джиллиленд и Масон¹²⁹ утверждают, что вследствие передачи тепла твердыми частицами, псевдоожженный слой сохраняет относительно однородную температуру во всем его объеме, несмотря на резкие колебания в количестве тепла, выделяющегося по его высоте; отсюда, казалось бы, следует что реактор с псевдоожженным слоем лучше подходит для проведения реакции хлорирования, чем пустая трубка или реактор с неподвижным слоем катализатора.

Пай¹³⁰ запатентовал аппарат для хлорирования метана, в котором реагенты пропускают через зоны постепенного увеличения каталитической активности. К входному концу реакционной камеры применяют охлаждение, а к выводному нагрев. Утверждают, что подобная конструкция позволяет легко регулировать развитие реакции, не допуская внезапного повышения температуры, и сохраняя высокую скорость процесса.

Хлорирование метана можно проводить в присутствии CCl_4 при 345—400° на псевдоожженном пылевидном катализаторе при скорости газа 6—30 см/сек и соотношении 0,1 моль хлора на моль метана. При этом достигаются более высокие выходы хлороформа и четыреххлористого углерода¹³¹.

В одном из патентов¹³² сообщается о получении CCl_4 и C_2Cl_4 при 300—370° при подаче 1 моля CH_4 и 3,6—4 молей Cl_2 . Выход смеси CCl_4 и C_2Cl_4 составлял 90%. Катализатором являлся необработанный материал с небольшой плотностью, например, древесный уголь, силикагель, фуллеров земля.

Жозеф и Пай¹³³ проводили окси-хлорирование углеводородов в реакционной камере, покрытой внутри носителем, как например, диатомовой землей и хлоридом меди. Хлорид меди в первой зоне окисляется воздухом в оксихлорид меди. Во второй зоне последний действием HCl превращается в CuCl_2 . CuCl_2 восстанавливается углеводородом до CuCl . В данном случае могут применяться CH_4 и C_2H_6 .

Кунц, Коулрелл, Дисбергер¹³⁴ пропускали смесь CH_4 и Cl_2 (молярное отношение 1 : 3,6—1 : 4) через реактор при 300—370° над псевдоожженным катализатором — древесным углем, синтетическим $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$, синтетическим $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$, гелем, силикагелем или фуллеровой землей с размером частиц 60—100 меш, поддерживаемом в псевдоожженном состоянии силой движения струи, объемная скорость которой находилась в пределах 0,3—0,03 м/сек при вышеуказанной температуре в пустом реакторе. Продукты реакции после отделения от катализатора содержали CCl_4 и C_2Cl_4 .

Кецлах, Рудковский и Сукневич¹³⁵ получали хлористый метилен хлорированием метана. Опыты проводились в стеклянных трубках $l=60$ мм, $d=15$ мм.

Реакционный объем (50 см³) заполнен стеклянными кольцами или CaCl_2 . Соотношение метан : хлор равно 1 : 2. Изменение температуры в интервале 380—450° не оказывается существенно на выходе метиленхлорида. Уменьшение скорости потока газов способствует образованию хлороформа и четыреххлористого углерода.

Авторы показали, что наиболее целесообразно хлорирование метана, содержащего хлористый метил, при этом выход хлористого метилены составляет 73,6% на взятый хлор и 34% на взятый метан.

Айзерсон¹³⁶ получал CCl_4 с выходом 60—70% при реакции COCl_2 с PCl_5 под давлением при 350°; катализатор — активированный уголь.

Томас и Хандлей¹³⁷ пропускали смесь 2,2 части CH_4 и 1 часть Cl_2 через вертикальный реактор, заполненный стеклянными бусинками и содержащий S_2Cl_2 , со скоростью 45 г/час при 20°, в результате чего получалось 36 г/час CH_3Cl и следы CH_2Cl_2 . При соотношении $\text{CH}_4 : \text{Cl}_2 = 3,6 : 1$ и при 70° получается 215 г/час CH_3Cl и 113 г/час CH_2Cl_2 . Конверсия метана составляет 78%. На 100 молей CH_3Cl получается 14 молей CHCl_3 ; CCl_4 не образуется.

Аналогичен процесс получения метиленхлорида из хлористого метила и хлора¹³⁸.

2. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ ЭТАНА И ДРУГИХ ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Катализитическое хлорирование этана и других предельных углеводородов изучено меньше, чем хлорирование метана.

Еще Мамедалиеву¹¹³ при хлорировании этана над активированным углем при 350—400° удалось получить гексахлорэтан с выходом 70%.

Фостер¹³⁹ получал хлористый этил хлорированием пяти объемов C₂H₆, одним объемом Cl₂ при 450—500° и времени контакта 0,3—0,5 сек., с катализатором CuCl₂—Al₂O₃. Выход по хлору 80%.

Некоторые исследователи¹⁴⁰ хлорировали этан в паровой фазе в присутствии порошкообразного графита во взвешенном состоянии. Состав полученных продуктов хлорирования менялся в зависимости от условий опыта.

Фер, Неер¹⁴¹ хлорировали этан на катализаторе (порошкообразный графит) во взвешенном состоянии. Реакция проводилась при 400° при времени контакта 0,19 сек. и подаче газа 7,6 г/час. Продукты состояли из 0,4% CH₂=CHCl; 60,29 C₂H₅Cl; 29,2% CH₃CHCl₂; 6,4 CH₂Cl—CH₂Cl и ClCH₂CHCl₂. Степень конверсии этана в C₂H₅Cl достигает 44%.

Хлорирование 1,1-дихлорэтана на графите при 450° и продолжительности пребывания в реакционной зоне 8 сек. дает трихлорэтилен с выходом 81,4 мол. %¹⁴².

Мак-Би и Битлес¹⁴³ хлорировали этан в паровой фазе в присутствии фтора, при комнатной или еще более низкой температуре, в токе азота (в качестве разбавителя). При этом получены хлорэтил и дихлорэтан с выходом 90—100%, причем наблюдалось полное использование хлора.

Топчиев, Кренцель и Андреев¹⁴⁴ изучили ряд гетерогенных катализаторов для хлорирования технической фракции *n*-бутана в проточной установке. Среди испытанных гетерогенных катализаторов наибольшей активностью обладал железный катализатор, значительно снижавший кажущуюся энергию активации.

При применении этих катализаторов наблюдался высокий выход полихлорпроизводных, выход монохлоридов не превышал 50% от общего количества полученных исходных продуктов хлорирования.

Кренцелем, Топчиевым и Ильиной¹⁴⁵ изучено хлорирование пропана на силикагеле, пропитанном хлорной медью, и на железном катализаторе, представляющем собой спиральки нержавеющей стали, а также в присутствии окислов азота. Опыты проводили в струевой установке. Показано, что наибольшей активностью обладает железо, на котором хлорирование начинается при низкой температуре и при 40° реагирует уже более 30% хлора. При прочих равных условиях на силикагеле, пропитанном хлорной медью, выход дихлорпроизводных и трихлорпроизводных значительно выше, чем на железном катализаторе. Примесь 1—2% NO₂ оказывает сильное катализитическое действие, приводящее к более высокому проценту использования хлора, чем в чистом термическом процессе.

Исследования Топчиева и Алании¹⁰⁵ впервые показали, что хлор является гомогенным катализатором реакций нитрования углеводородов окислами азота в газовой фазе. При этом наряду с основными продуктами реакции, нитропроизводными углеводородов, наблюдалось образование и хлоридов. Это обстоятельство давало основание предполагать, что

ТАБЛИЦА 4

Катализатор	Кажущаяся энергия активации, ккал/моль
Без катализатора	39 000
С инертным наполнителем	17 000
Активная окись алюминия	15 000
Силикагель	8000
Силикагель+20% CuCl ₂	4500
Железный катализатор	ниже 4500

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 введением в реакционную газовую смесь двуокиси азота в количестве 2%. В присутствии этого количества двуокиси азота хлорирование начиналось при более низкой температуре, и при 150° степень использования хлора достигала 44%, в то время как в отсутствие двуокиси азота реакция при этой температуре совсем не проходит.

Кроме того проводились опыты по изучению реакции взаимодействия NO и Cl₂ с метаном в газообразной фазе в интервале температур от комнатной (25—30°) до порядка 300° при отношениях метана к окислам азота 4 : 1 и метана к хлору 1 : 3.

Наряду с продуктами нитрования и хлорирования были обнаружены продукты окисления метана. В газообразных продуктах были обнаружены значительные количества формальдегида, который улавливался аммиачным раствором в виде гексаметилентетрамина. Взаимодействия хлора и метана при тех же условиях опытов в отсутствие окислов азота не отмечалось, так же как и не наблюдалось заметного нитрования метана окислами азота в отсутствие хлора. Лишь в результате одновременного действия хлора и окислов азота на метан при повышенных температурах оказалось возможным получение ряда продуктов при достаточно мягких условиях.

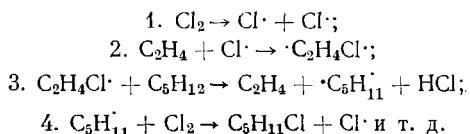
Некрасовой и Шуйкиным²⁰ исследованы продукты парофазного (265—400°) и жидкокристаллического (123—213°) хлорирования *n*-алканов от C₆H₁₄ до C₁₂H₂₆ при молярном отношении алкан : хлор = 1 : 1, с катализатором NO₂ (2%) в присутствии 1% непредельных углеводородов, инициирующих цепную реакцию.

Этими же авторами²¹ изучалось хлорирование *n*-додекана в паровой и жидкой фазах в присутствии NO₂. Применение NO₂ дает возможность снизить температуру реакции на 70—100° и получить монохлорзамещенные углеводороды с большим выходом.

Профт¹⁴⁶ проводил одновременное хлорирование и нитрование пропана и пентана. Через парафиновый углеводород, нагретый до температуры, близкой к температуре его кипения, пропускали струю азота. Углеводород в парообразном состоянии смешивали сарами HNO₃ и N₂, а затем с Cl₂, после чего смесь нагревали до 240—400°. В случае пентана конечный продукт содержал 3,5% азота и 31% хлора.

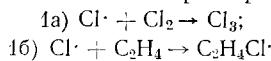
Весьма интересно каталитическое действие небольших количеств олефинов на реакцию хлорирования насыщенных углеводородов.

Так, Стюарт и Вейденбаум¹⁴⁷ в соответствии с патентными данными Динслея¹¹⁰ показали, что хлорирование пентана (а также пропана и бутана) достаточно сильно ускоряется в присутствии этилена, причем (что существенно) дихлорэтан почти не образуется. На основании полученных экспериментальных данных Стюарт и Вейденбаум, приходя к выводу, что такое «индуцированное» хлорирование парафинов идет как цепная реакция, предлагают следующий механизм:

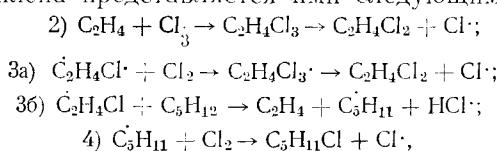


Они вводят при этом понятие о так называемом «факторе индукции», под которым понимают отношение между количествами хлора, реагирующего путем замещения, и хлором, идущим на присоединение.

Основываясь на своих прежних работах по изучению фотохимического хлорирования парафинов и олефинов, эти исследователи полагают, что, при термическом (и, главным образом, высокотемпературном) хлорировании в присутствии олефинов образующийся в результате зарождения цепи атомарный хлор реагирует по следующим двум взаимноконкурирующим направлениям (показано на примере с этиленом):



Они принимают далее, что активная молекула хлора реагирует преимущественно в направлении присоединения, тогда как радикал $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}\cdot$ действует главным образом в сторону замещения. На этом основании цепной механизм «индуцированного» хлорирования, например, пентана, в присутствии этилена представляется ими следующим образом:



с соответствующими ступенями обрыва цепей.

В более поздней работе Раст и Воган¹¹ изучили вопрос о торможении при помощи олефинов реакции замещенного хлорирования парафинов и олефинов при умеренных температурах (до 200°). Например, при 135° замещение достаточно резко тормозится пропиленом, когда содержание его в углеводородной смеси составляет 20%.

Следует отметить, что «индуцированное» хлорирование и смежные с ним процессы изучены очень мало.

Нужно отметить работы и патенты Динслея с сотрудниками^{109–111}, которые относятся к хлорированию смесей парафинов с олефинами.

IV. ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ

Огромное значение для изучения теории цепных реакций имеет фотохимическое хлорирование, при котором поглощенный квант света разлагает молекулу на 2 атома или радикала.

Фотохимическим способом можно хлорировать как жидкые, так и газообразные углеводороды. Таким путем особенно удобно хлорировать жидкие углеводороды, вводя в реакционную жидкость хлор при перемешивании и облучении ультрафиолетовыми лучами.

Еще Бутлеров¹⁴⁸ проводил фотохимическую реакцию бутана с хлором. Он смешивал в темноте в сосудах из стекла 10 объемов углеводорода и 9 объемов хлора, и подвергал смесь действию дневного света. Реакция проходила за несколько часов с образованием большого количества хлористого водорода и тяжелого масла, состоящего из галоидоалкилов с большим содержанием высших продуктов хлорирования.

Позднее влияние солнечного света и освещение ртутной лампой на реакцию хлора с метаном было показано Толлоком и Клингом¹⁴⁹, а света дуги белого каления — Бедфордом¹⁵⁰.

Ролефсон¹⁵¹ утверждает, что фотохимическое хлорирование парафинов приводит к последовательному замещению всех атомов водорода на хлор и часто сопровождается взрывом.

Однако, по данным Вистона¹⁵², именно монохлорпроизводные парафинов могут быть получены с хорошими выходами при фотохлорировании при помощи рассеянного солнечного или соответствующего искусственного света, если контролируется соотношение между углеводородом и хлором¹⁵³.

При хлорировании газообразных углеводородов рекомендуют вводить углеводород и хлор в какой-либо растворитель, инертный к действию хлора и облучать перемешиваемый раствор ультрафиолетовым светом⁴⁴,

Несмотря на наличие большого количества работ по фотохимическому хлорированию парафинов, интерес к этой области исследования не уменьшился и в настоящее время. Фотохимическое возбуждение пока мало применяется в промышленности.

Мак-Би и Пирс¹⁵⁴ проводили хлорирование метана при 150—450° под действием ультрафиолетовых лучей при времени контактирования 5 мин. При этом получен тетрахлорэтилен (конверсия 35%) и четыреххлористый углерод. В производственном процессе метан превращается при 340—370° на 80—90% в хлорированные продукты. Изменяя условия реакции, можно добиться желаемого соотношения конечных продуктов. Взаимодействие метана с хлором при 315° в трубке, наполненной фуллеровой землей, приводит к образованию 46% C₂Cl₄, 45% CCl₄ и 9% C₆Cl₆ и C₂Cl₆. Конверсия, считая на хлор, составляет 67%. Хлорирование этана при 400° и времени контактирования 0,19 сек. дает следующие результаты: 4% C₂H₃Cl; 60,2% C₂H₅Cl; 29,2% CHCl₂CH₃; 6,4% CH₂Cl—CH₂Cl и 0,2% CHCl₂—CH₂Cl. Общая конверсия, считая на этан, составляет 81,2%. Хлорированием гексана при 97° и продолжительностью контактирования 0,2—0,3 сек. получают 67% смеси первичных и вторичных хлоридов. Хлорирование гептана при 157° дает 57% вторичных и 19% первичных хлоридов; хлорирование октанта при 177° соответственно 66 и 32%, хлорирование ионана при 187° — 65 и 3%; хлорированием декана при 197° — 61 и 3%. Результаты хлорирования углеводородов позволили сделать вывод, что увеличение молекулярного веса углеводорода приводят к меньшей избирательности реакции и образованию большего количества дихлоридов.

Хайнинг и Пессель¹⁵⁵ получили CCl₄, хлорируя в жидкой фазе при освещении CHCl₃, нагретый до температуры, близкой к 61° в присутствии PCl₃ в качестве катализатора. В раствор через пористую стеклянную пластинку пропускают Cl₂, освещая прибор двумя лампами накаливания по 100 W каждая. Выход CCl₄ равен 90—95%, считая на вошедший в реакцию CHCl₃ или 90%, считая на хлор с повторным использованием Cl₂ не вошедшего в реакцию.

Описан автокатализический процесс фотохлорирования при горении смеси хлора с водородом в концентрической трубке при 250—300°, куда одновременно вводят смесь 20 г метана и 80 г хлора в час. Помимо хлористого водорода в данном случае получается 0,06 ч. смеси CHCl₃ и CCl₄¹⁵⁶.

Скитерс и Купер¹⁵⁷ также получали CCl₄ фотохимическим хлорированием метана. Способ состоит в непрерывном введении Cl₂ в поток жидкого CCl₄.

Мак-Би, Хасс, Берти, Неер¹⁵⁸ хлорировали этан, предварительно насыщенный тетраэтилсвинцом при 0°, при помощи смеси хлора и азота при 132° фотохимическим путем. Использование хлора составляло 95%, и продукт реакции состоял из 80 мол. % хлористого этила и 20 мол. % высокозамещенных хлоридов главным образом 1,1-дихлорэтана.

При хлорировании этана фотохимическим путем при 125—150° и отношении этана к хлору, близкому к эквимолекулярному продукты реакции состояли из хлористого этила и дихлорэтана^{159,160,161}.

Люкс и Ковернайд¹⁶² хлорировали фотохимически алканы с получением алкилхлоридов.

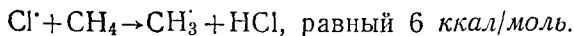
Броу и Пэнис¹⁶³ хлорировали пропан фотохимически при 50° в жидкой среде, состоящей из полихлорпропанов. В полученном продукте содержалось 79,7% хлора. Этот продукт затем с дополнительным количеством хлора пропускали в солевую ванну, состоящую из эквимолекулярной смеси хлористых калия и цинка и нагретую до 428°. Продукт реакции состоял из четыреххлористого углерода, тетрахлорэтилена, гексахлорпропана и гексахлорбензола.

Особого внимания заслуживает тот факт, что при фотохимическом

хлорировании этана и пропана производительность единицы реакционного объема оказывается значительно больше, чем при термическом хлорировании.

Причард, Пайк, Тротман-Диккенсон¹⁶⁴ проводили исследования скоростей реакций хлора с метаном, этаном, пропаном изобутаном, неопентаном, цикlopентаном, метилхлоридом и этилхлоридом, инициированных светом.

Авторы отмечают, что хлорирование метилхлорида протекает легче, чем хлорирование метана, но этилхлорид труднее хлорируется чем этан. Скорость реакции атомов хлора с водородсодержащими соединениями очень чувствительна к наличию следов примесей, к состоянию поверхности реакционного сосуда, а в фотохимических процессах к интенсивности абсорбированного света. Тамуру¹⁶⁵ удалось установить верхний предел энергии активации реакции:



Маром и Боганом¹⁶⁶ также показано, что хлорирование этилхлорида протекает менее активно, чем этана, и при повышенной температуре (выше 280°) образуется большое количество этилена и 1,1-дихлорэтана. Шумахер и Вольф¹⁶⁷ для реакции Cl₂ с хлороформом получили значение энергии активации менее 4,3 ккал/моль.

Топчиев и Кренцель¹⁶⁸ фотохимически хлорировали *n*-бутан в кольцевом пространстве реакционного сосуда (реакционный сосуд состоял из концентрически расположенных стеклянных труб диаметром 44 и 40 мм и длиной 600 мм).

Экспериментальные данные показывают, что в отличие от того, что происходит при термическом хлорировании бутана увеличение избытка углеводорода в реакционной смеси даже до 10-кратного не приводит к образованию только монохлорбутанов; при всех условиях в значительном количестве образовывались продукты, кипящие при более высоких температурах, чем монохлориды бутана. Как показал анализ этих продуктов, они целиком состоят из дихлорбутанов. Образование дихлорбутанов при фотохимическом хлорировании бутана, по-видимому, объясняется действием света, который вызывает более глубокое хлорирование углеводорода. Состав смеси монохлорбутанов не отличается от состава продуктов термического хлорирования бутана. При фотохимическом и катализитическом хлорировании снижение температуры процесса (за счет катализатора или фотохимического эффекта) всегда приводит к резкому увеличению выхода дихлорпроизводных.

По опубликованным в литературе данным¹⁶⁹, при фотохимическом хлорировании изобутана реакция в значительной степени протекает на поверхности реакционного сосуда.

Канцлер, Крекелер, и Лейнтнер¹⁷⁰ получали монохлорпроизводные из газообразных или легко летучих при нормальных условиях углеводородов в жидкой фазе. Ускорение реакции достигалось применением катализаторов или облучения.

Вайти, Топерцер, Лендье¹⁷¹ для ускорения хлорирования парафинов применяли рентгеновские лучи.

Высшие парафины хлорируются в жидкой фазе, при освещении ртутной лампой. Таким образом удается получить глубоко хлорированные продукты; так, например, с углеводородами, имеющими 10—16 углеродных атомов, начиная хлорирование при 75° и постепенно повышая температуру до 160°, приходят к продуктам с 60% хлора¹⁷². В связи с этим интересно отметить развивающийся в настоящее время новый метод глубокого хлорирования углеводородов с высоким молекулярным весом, состоящий в том, что хлорирование проводят в жидким хлоре, используя его как растворитель^{173, 174}.

V. ИНИЦИИРОВАННОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ

В настоящее время большое внимание уделяется инициированному хлорированию. Введение в зону реакции веществ, способных к образованию значительных количеств радикалов, облегчает распад молекулы хлора на атомы и позволяет осуществить реакцию хлорирования при низких температурах.

В американской патентной литературе¹⁰⁶ появилось предложение применять органические перекиси и для хлорирования парафинов. В патенте указывается, что реакция хлорирования гексана и других насыщенных углеводородов ускоряется (при температуре ниже 200°) в присутствии таких органических перекисей, как, например, аскаридол, 1,4-диокись Δ^2p -ментена.

Боган и Раст¹⁰ описывают хлорирование низших парафинов с применением тетраэтилсвинца в качестве инициатора.

Уже давно известно, что тетраэтилсвинец применяется как источник свободных этильных радикалов, так как они легко образуются при его термическом разложении при температуре выше 200°. Так, например, этан и хлор реагируют в присутствии тетраэтилсвинца при 132°, т. е. при температуре, которая примерно на 150—250° ниже, чем при чисто термическом хлорировании. Примечательно, что в присутствии тетраэтилсвинца пропан хлорируется уже при 0°.

В обоих случаях вступает в реакцию ~95% взятого хлора. Также полностью проходит хлорирование *n*-пентана в жидкой фазе с Pb(C₂H₅)₄ в качестве инициатора.

Караш с сотрудниками¹⁰⁷ исследовали хлорирование парафинов при помощи хлористого сульфурила в присутствии очень небольших количеств (0,05%) различных органических перекисей, причем наиболее эффективными оказались перекиси бензоила и лаурила.

Хасс подробно останавливается в своем обзоре⁷ на комбинированном действии SO₂ и Cl₂ на парафины. Он не считает неожиданным, что двуокись серы «инициирует» замещение водорода на хлор в углеводороде. В этом он видит полное согласие с работой Динслея¹¹⁰ по «индуцированному» хлорированию парафинов в присутствии олефинов, что находится в согласии с представлениями теории цепных реакций.

Франк¹⁷⁶, Теренин¹⁷⁷ и Кондратьев¹⁷⁸ открыли и теоретически обосновали явления распада молекул на атомы или свободные радикалы под действием квантов света достаточно короткой длины волны. Так, распад CH₃COCH₃ с образованием CH₃ идет при $\lambda=2540 \text{ \AA}$. Этот метод инициирования цепной реакции замечателен тем, что дает возможность создавать определенные дозированные количества первичных радикалов.

Авторы данного обзора^{179, 180} изучали низкотемпературное хлорирование этана в присутствии инициаторов (перекиси бензоила, динитрила азоизомасляной кислоты, диметилперкарбоната). В качестве исходных веществ при проведении эксперимента применялся хлор, этановая фракция, содержащая 0,2 об. % примеси этилена и 1% кислорода и четыреххлористый углерод. Опыты проводили в проточных условиях в стеклянной колонке, снабженной рубашкой, стеклянным распылителем, термометром и обратным холодильником. В колонку помещали ~0,7 л четыреххлористого углерода, содержащего 1 мол. % инициатора.

Результаты ряда проведенных опытов хлорирования этана в присутствии инициаторов при соотношении хлора к этану 1:2,5 и скорости подачи этана 45 час⁻¹ приведены в табл. 5.

Из данных табл. 5 следует, что при хлорировании этана в присутствии инициаторов образуется 25—35% хлористого этила и 65—75% полихлорэтанов. В этой фракции было найдено ~11% трихлорэтана, 27% тетрахлорэтана и 12% пентахлорэтана. Конверсия этана при соотношении хлора к этану 1:2,5 составляет ~30%, при соотношении 1:1,7 ≈ 60%.

ТАБЛИЦА 5

Продукты хлорирования	Применяемые инициаторы					
	Перекись бензоила		Динитрил азотомаслян. кислоты		Диаметил перкарбонат	
	г	вес. %	г	вес. %	г	вес. %
Хлористый этил	68,73	34,8	51,27	26,3	36,12	24,9
Полихлорэтаны	128,51	65,2	143,48	73,7	109,00	75,1
Итого:	197,24	100	194,75	100	145,12	100

В результате проведенных экспериментов установлено, что этан хлорируется с полным использованием хлора при 60—70°, времени контакта 36 сек, концентрации перекиси бензоила ~0,25 моль. %, соотношении $\text{Cl}_2 : \text{C}_2\text{H}_6 = 1 : 1$. Эффективность действия инициаторов во времени падает в ряду ПБ, ПФ, МПК.

ЛИТЕРАТУРА

- К. Э ллис, Химия углеводородов нефти и их производных, ОНТИ, Москва, 1938, стр. 749.
- Н. В. Hass, E. T. McVee, Ind. Eng. Chem., 33, 137 (1941).
- I. Nelles, Ang. Chem., 54, 77 (1941).
- Л. С. Солодарев, В. В. Маркин, Усп. химии, 16, 61 (1947).
- E. T. McVee, Chem. Eng. News, 32, 4340 (1954); C. H. Pierce, Ind. Eng. Chem., 46, 1835, (1954); U. S. Dept Commerce, Bur. Census, Natl. Production Authority Facts for Industry, Ser. M. 19 A—16, March 27, 1956; U. S. Tariff Commission, Chem. Division, Facts for Industry, Ser. 6—2—144, March 20, 1956; Chem. Eng., 64, 206 (1957).
- В. В. Марковников, Материалы по вопросу о взаимном влиянии атомов в органических соединениях, Казань, 1869.
- Н. В. Hass, Ind. Eng. Chem., 28, 333 (1936); 29, 1335 (1937).
- Д. В. Тищенко, ЖХХ, 7, 597, (1937).
- R. H. Ewell, Theory of Hologenation Reactions, P. H. Croggins, «Unit Processes in Organic Synthesis», 182—185, New York, McGraw-Hill Book Co, 1947.
- W. E. Vaughan, F. E. Rust, J. Org. Chem., 5, 449 (1940).
- W. E. Vaughan, F. E. Rust, J. Org. Chem., 5, 472 (1940).
- W. E. Vaughan, F. E. Rust, J. Org. Chem., 6, 479 (1941).
- W. E. Vaughan, F. E. Rust, Am. pat. 2246082 (28.05.1941); 2278527 (7.04.1942); 2284479 (26.05.1942); Ind. Eng. Chem., 40, 1611, (1948).
- Н. Н. Семенов, Усп. химии, 21, 64 (1952).
- Н. Н. Семенов, Усп. химии, 22, 521 (1953).
- Н. Н. Семенов, Усп. химии, 20, 673 (1951).
- Б. А. Кренцель, Основы синтеза алифатических спиртов из нефтяных углеводородов, Изд. АН СССР, М., 1954.
- Г. А. Разуваев, Н. С. Васильская, Усп. химии, 22, 36 (1953).
- Б. А. Кренцель, А. В. Топчиев, Д. Е. Ильина, ДАН, 107, 89 (1956).
- В. А. Некрасова, Н. И. Шуйкин, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 589.
- В. А. Некрасова, Н. И. Шуйкин, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 950.
- Н. Н. Семенов, Усп. химии, 26, 273 (1957).
- Я. П. Чопоров, О. А. Тищенко, ЖПХ, 4, 629 (1957).
- Б. А. Кренцель, А. В. Топчиев, А. Н. Андреев, ДАН, 112, 73 (1957).
- В. Т. Вдовиченко, И. П. Галенко, И. Г. Саршвили, Укр. хим. ж., 23, 110 (1957).
- Р. С. Галанина, А. С. Некрасов, Укр. хим. ж., 21, 331 (1955).
- Р. С. Галанина, А. С. Некрасов, Укр. хим. ж., 21, 222 (1955).
- Р. Х. Фрейдлина, Е. И. Васильская, Хим. наука и пром., 2, 2 (1957).
- Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Госхимиздат, 1934.
- Н. В. Hass, Ind. Eng. Chem., 27, 1190 (1935).
- L. T. Jones, I. R. Bates, J. Am. Chem. Soc., 56, 2282 (1934).
- T. D. Stewart, B. Weidenaum, J. Am. Chem. Soc., 57, 1702 (1935).
- R. M. Pease, F. Q. F. Wals, J. Am. Chem. Soc., 53, 3728 (1931).
- R. M. Deansly, J. Am. Chem. Soc., 56, 2501 (1934).
- S. Yuster, L. H. Reuegan, J. Phys. Chem., 39, 859 (1935).
- P. H. Croggins, Unit processes in organic synthesis, 2 ed., New York, 1938.
- В. И. Веденеев, ДАН, 114, 571 (1957).

38. В. Н. Кондратьев, Усп. химии, **26**, 861 (1957).
39. E. W. R. Steacie, Atomic and free radical reactions, N. Y., 1946.
40. H. I. Schumacher, Chemische Gasreaktionen, Leipzig, 1938, стр. 352, 379.
41. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1954.
42. Т. Л. Кострелл, Прочность химических связей, ИЛ, М., 1956.
43. M. C. Evans, M. Polynuji, Trans. Faraday Soc., **34**, 11 (1938).
44. Asinger, Die Chemie, **57**, 140 (1944).
45. Н. Н. Семенов, ЖРФХО, **60**, 533 (1928).
46. А. Трифонов, ЖФХ, **1**, 26 (1930).
47. G. Chambers, A. R. Ubbelohde, Ztschr. Elektroch., **60**, 94 (1956).
48. M. C. Wilson, A. H. Howlond, Fuel, **26**, 127 (1949).
49. А. И. Киприанов, Т. П. Куснер, ЖПХ, **8**, 673 (1935).
50. Longiave, Chim. e Ind., **36**, 693 (1954).
51. Итал. пат. 469574 (6.03.1952); Ind. Eng. Chem., **48**, 1604 (1956).
52. Н. В. Hass, E. T. Mc Bee, I. A. Piafetti, Ind. Eng. Chem., **33**, 185 (1941).
53. I. Mason, T. S. Wheeler, J. Chem. Soc., **1931**, 2282.
54. Ам. пат. 1572513; С. А., **20**, 1243 (1926).
55. Н. В. Hass, E. T. Mc Bee, C. N. Neher, Strickland, Ind. Eng. Chem., **34**, 296 (1942).
56. H. Bender, Англ. пат. 531927 (14.06.1941); Ind. Eng. Chem., **40**, 1611 (1948).
57. H. Bender, Ам. пат. 2170801 (29.08.1940); Ind. Eng. Chem., **40**, 1611 (1948).
58. H. Bender, Ам. пат. 2200254 (14.05.1940); Ind. Eng. Chem., **40**, 1611 (1948).
59. Р. Гольдштейн, Химическая переработка нефти, ИЛ, Москва, 1952.
60. Ам. пат. 2585469 (12.02.1952); С. А., **46**, 8143 (1952).
61. Яп. пат. 5223 (30.06.1956); РЖХим., **22**, 4849 (1958).
62. H. Stegner, K. Marciszewska, E. Treszczanowicz, Przem. Chem. **11**, 39 (1955).
63. W. Hirschkind, Ind. Eng. Chem., **12**, 2749 (1949).
64. Англ. пат. 772126; С. А., **51**, 12954 (1957).
65. A. M. Pat. 2442323 (1948); della Dow Chemical Co; La Chimica e l'Industria, **36**, 693 (1954).
66. A. M. Pat. 2442324 (1948); della Dow Chemical Co; La Chimica e l'Industria, **36**, 693 (1954).
67. Domanda die brevetto italiano. № 19148 depositato il 4.08.1953. della Monicatini.
68. P. R. Johnson, Ам. пат. 2585496; С. А., **46**, 8143 (1952).
69. J. Viriot, DBP 952168 (17.06.1955); **128**, 3659 (1957).
70. D. Brown, L. W. Colton, R. Landam, Ам. пат. 2746998 (18.10.1954);
71. R. T. Foster, S. W. Frankish, Англ. пат. 713179 (4.08.1954); J. Appl. Chem., **5**, 1233 (1955).
72. А. Я. Берштейн, Сб. Химическая переработка нефтяных углеводородов под ред. А. В. Топчиева (Труды Всесоюзного совещания по комплексной химической переработке нефтяных газов), Изд. АН СССР, М., 1956.
73. I. G. Höchst, Chlorinated Methane Derivatives, London, H. M. Stationary office, В. у. о. с. Final report N 851
74. A. Pessel, Chem. Technik, **6**, 342 (1957).
75. H. M. Conipot, Англ. пат. 708194 (28.04.1954). Ind. Eng. Chem., **48**, 1604 (1956).
76. DWP 10545, 1952; Chem. Technik, **6**, 342 (1957).
77. Франц. пат. 1108804 (18.01.1956); РЖХим., **23**, 75358 (1957).
78. Караку Ко че, 1956, 7, 1, 184—187; РЖХим., **18**, 61832 (1958).
79. W. L. Faith, D. B. Keyes, R. L. Clark, Industrial Chemicals, London, 1950.
80. A. Workbook Feature, by Walser, L. Hardy, D. Foster, Snell, Inc. J. Eng. Chem., **49**, 10, 57A (1957).
81. V. Jonesen, N. Anghelescu, Revista de Chimie, **12**, 745 (1957).
82. Ам. пат. 1908312 (9.05.1933); С. А., **27**, 3724 (1933).
83. W. E. Vaughan, F. F. Rust, Ам. пат. 2249922 (22.07.1941); Ind. Eng. Chem., **40**, 1011 (1948).
84. W. E. Vaughan, F. F. Rust, Ам. пат. 2284482 (26.05.1946); Ind. Eng. Chem., **40**, 1611 (1948).
85. Ам. пат. 2547139 (3.04.1951); С. А., **2**, 520 (1952).
86. A. P. Siraitis, Ам. пат. 2698347, 2698348 (28.12.1954); J. Eng. Chem., **47**, 1876 (1955).
87. O. Grünwirth, пат. ФРГ 887809 (27.08.1953), С. 125, 9387 (1954).
88. А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, Д. Е. Ильина, ДАН, **116**, 800 (1957).
89. Пат. ФРГ, 1003701 (6.08.1954); С. 128, 10332 (1957).
90. Б. А. Кренцель, Н. А. Покатило, ЖПХ, **24**, 727 (1951).
91. А. В. Топчиев, Л. Н. Андреев, Б. А. Кренцель, ДАН, **88**, 285, (1953).
92. А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, Л. Н. Андреев, ДАН, **85**, 828 (1952).
93. С. С. Наметкин, А. Г. Серебренникова, ЖПХ, **9**, 1428 (1936).
94. Ayres, Ind. Eng. Chem., **21**, 899 (1929).
95. Clark, Ind. Eng. Chem., **22**, 439 (1930).
96. C. F. Koch, A. L. Stallkamp, G. A. Burrell, Ам. пат. 1380067; С. А., **15**, 3393 (1921).

97. А. Добрянский, Е. Гуревич, ЖПХ, **15**, 382 (1928).
98. А. Лемке, Д. В. Тищенко, ЖПХ, **7**, 1995 (1937).
99. М. И. Давыдова, З. Т. Папкина, Д. В. Тищенко, ЖОХ, **7**, 1992, (1937).
100. Н. И. Курсанов, ЖРФХО, **38**, 1304 (1906).
101. Р. С. Галанина, ДАН, **88**, 983 (1953).
102. Е. Т. McBee, H. B. Hass, Ind. Eng. Chem., **39**, 305 (1947).
103. Е. Т. McBee, H. B. Hass, Petr. Hefiner, **11**, 124 (1953).
104. В. А. Некрасова, Н. И. Шуйкин, Усп. химии, **22**, 187 (1953).
105. А. В. Топчиев, В. П. Алания, ДАН, **67**, 294 (1949).
106. W. E. Vaughan, F. F. Rust, Am. пат. 2324248; C. A., **38**, 114 (1944).
107. M. S. Kharasch, H. C. Brown, J. Am. Chem. Soc., **61**, 2142 (1939).
108. C. F. Beed, Am. пат. 2046090; C. A., **30**, 5593 (1936).
109. R. M. Deanesly, Am. пат. 1952122 (1934).
110. R. M. Deanesly, Am. пат. 1991600 (1935).
111. R. M. Deanesly, Am. пат. 20110389 (1935).
112. S. Boswell, McLaughlin, Canad. J. Research, I, 240 (1922); C. A., **24**, 53 (1930).
113. Ю. Г. Мамедалиев, М. Эфендиева, Азербайджанефт. хоз., 1936, № 7, 60.
114. Pfeifer, Mauthner, Reitlinger, J. Prakt. Chem., **99**, 239 (1919).
115. J. Allison, Meighan U. S. Bur. Mines, Techn. Paper, 225 (1921).
116. Jones, Allison, Ind. Eng. Chem., **11**, 639 (1919).
117. Англ. пат. 289795; C. A., **23**, 847 (1929).
118. Am. пат. 1801873, C. A., **25**, 3357 (1931).
119. Am. пат. 1721873; C. A., **23**, 4482 (1929).
120. K. Roka, Англ. пат. 186270 (1921); нем. пат. 478083, 1923; Ind. Eng. Chem., **43**, 129, (1951).
121. E. W. Ribblett, Am. пат. 2334033, 1943; F. Raschig G. m. b. h.,
122. E. Corin, Am. пат. 2498546, (11.01.1946); C., **121**, 2966 (1950).
123. E. Corin, C. M. Fontana, C. A. Ridder, Ind. Eng. Chem., **40**, 2123 (1948).
124. E. F. Thode, H. P. Meissner, Ind. Eng. Chem., **43**, 129 (1951).
125. J. W. Churchill, H. M. Thomas, Am. пат. 2755316 (29.12.1956).
126. E. Corin, Am. пат. 2451821 (26.01.1946); C., **120**, 1167 (1949).
127. A. C. Bijwatt, N. W. Patel, G. V. Potnis, J. Appl. Chem., **6**, 135 (1956).
128. H. Mickley, C. A. Trilling, Ind. Eng. Chem., **41**, 1135 (1949).
129. E. H. Cilliland, C. A. Mason, Ind. Eng. Chem., **41**, 1191 (1949).
130. P. F. Pie, Jun, Am. пат. 2280928.
131. Англ. пат. 53777; Ind. Eng. Chem., **48**, 1605 (1956).
132. Англ. пат. 701244 (23.12.1953); C. A., **49**, 3237 (1955).
133. W. J. Joseph, D. J. Pie, Am. пат. 2752401, 2752402 (6.10.1950).
134. Канад. пат. 517342 (11.10.1955); РЖХим., **18**, 61618 (1957).
135. М. М. Кецлах, Д. М. Рудковский, И. Ф. Сукневич, ЖПХ, **23**, 215 (1950).
136. K. A. Haszeldine, H. Iserson, Nature, **179**, 1361 (1957).
137. E. B. Thomas, F. Hundley, Англ. пат. 674900 (2.07.1952); C. A., **47**, 4894 (1953).
138. Am. пат. 2715146, (9.08.1955); Ind. Eng. Chem., **48**, 1604 (1956).
139. R. T. Foster, Англ. пат. 639435 (28.06.1950).
140. R. T. Foster, R. A. Hankins, Англ. пат. 671947, (14.05.1952); C. A., **47**, 3866 (1953).
141. J. B. Figg, C. M. Neher, Am. пат. 2644016 (30.06.1953); C. A., **48**, 7044 (1954).
142. C. Franklin, Am. пат. 2725412 (29.11.1955); РЖХим., **20**, 66150 (1956).
143. E. T. McBee, I. A. Battles, Am. пат. 2716140 (23.08.1955); Ind. Eng. Chem., **40**, 1611 (1948).
144. А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, Л. Н. Андреев, ДАН, **87**, 999 (1952).
145. Б. А. Кренцель, А. В. Топчиев, Д. Е. Ильина, ДАН, **110**, 994 (1956).
146. E. Proffit, пат. ГДР 1064 (24.10.1952); C., **127**, 13845 (1956).
147. T. D. Stewart, B. Weidenbaum, J. Am. Chem., **57**, 2036 (1935).
148. А. М. Бутлеров, **144**, 14 (1867).
149. C., 1913, 98; C. A., **8**, 1282 (1914).
150. Bedford, J. Ind. Eng. Chem., **8**, 1090 (1916).
151. G. K. Rollefson, J. Phys. Chem., **42**, 773 (1938).
152. J. H. H. Whiston, J. Chem. Soc., **117**, 183 (1920).
153. C. Podovani, F. Magaldi, C. A., **27**, 3443 (1933).
154. E. T. McBee, O. R. Pierse, Ind. Eng. Chem., **76**, 1835 (1954).
155. B. Henning, A. Pessel, пат. ГДР 10545 (23.09.1954); C., **127**, 13843 (1956).
156. Am. пат. 2706709 (19.04.1955); Ind. Eng. Chem., **48**, 1604 (1956).
157. M. J. Skuters, R. S. Cooper, пат. ФРГ 944549 (21.06.1956); РЖХим., **12**, 42308 (1957).
158. E. T. McBee, H. B. Hass, W. E. Burt, C. N. Neher, Am. пат. 2299441 (20.10.1943); Ind. Eng. Chem., **40**, 1611 (1948).
159. E. T. McBee, H. B. Hass, W. E. Burt, C. N. Neher, Ind. Eng. Chem., **41**, 799 (1949).

160. Ам. пат. 2299441 (1942) della Shell Develop. Co; La Chimica e l'industria, 36, 693 (1954).
161. Ам. пат. 2589689 (1952), della Shell Develop. Co; La Chimica e l'industria, 36, 693 (1954).
162. J. Luke, J. H. Covernale, Ам. пат. 2589689 (март. 1952); C. A., 46, 5442 (1952).
163. T. E. Brown, C. W. Panis, Ам. пат. 2377669 (июнь, 1945); Ind. Eng. Chem., 40, 1611 (1948).
164. H. O. Pritchard, J. B. Pyke, A. F. J. Trotman-Dickenson, J. Am. Chem. Soc., 77, 2629 (1955).
165. М. Тамига, Rev. Phys. Chem., 1941, 1586.
166. H. M. La Mare, W. E. Vaughan, J. Chem. Educ., 34, 64 (1957).
167. H. I. Schumacher, K. Wolf, Ztschr. Physik. Chem., 161, 1325 (1934).
168. А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, IV международный нефтяной конгресс, Химическая переработка нефти и газа, Госхимиздат, 1956.
169. R. W. Taft, C. W. Stratton, Ind. Eng. Chem., 40, 1485 (1942).
170. A. Cantzler, H. Krekeler, R. Leutner, пат. ФРГ 906933 (18.03.1954); РЖХим., 5, 16792 (1957).
171. Vajta, Toperozter, Langyel Magyarl, Kém. folyàrat, 62, 109 (1936).
172. I. A. Spina, Ам. пат. 2511818 (1950); La Chimica e L'industria, 36, 693 (1954).
173. Ам. пат. 2571901 (1951); della Niagara Alkali Co; La Chimica e l'industria, 36, 693 (1954).
174. Kauphoff, Ам. пат. 2513330 (1950); La Chimica e L'industria, 36, 5693 (1954).
175. Х. С. Багдасарьян, Р. И. Милютинская, ЖФХ, 27, 420 (1953).
176. I. Grapšek, Trans. Faraday Soc., 21, 536 (1925).
177. Л. Н. Теренин, Фотохимия паров солей, ГТТИ, 1934.
178. В. Н. Кондратьев, Элементарные химические процессы, Л. ОНТИ, 1396.
179. З. С. Смолян, Н. А. Курдюмова, П. С. Пырялова, Труды НИИ химии (г. Горький), 1, 187 (1958).
180. З. С. Смолян, Н. А. Курдюмова, П. С. Пырялова, Труды НИИ химии (г. Горький), 3, 664 (1958).