

ПРЯМОЙ СИНТЕЗ 2-ХЛОРВИНИЛАЦЕТИЛЕНА ИЗ АЦЕТИЛЕНА

Ранее было показано [1, 2], что при пропускании ацетилен через каталитический раствор однохлористой меди, содержащий хлорную медь, наряду с другими продуктами реакции, образуется и 2-хлорбутен-1-ин-3 (2-хлорвинилацетилен).

С целью установления оптимальных условий образования 2-хлорвинилацетилен и получения его в больших количествах нами проведено подробное кинетическое исследование зависимости выхода целевого продукта от состава катализатора. Показано, что в каталитической системе состава CuCl , NH_4Cl , HCl , H_2O ацетилен не превращается в 2-хлорвинилацетилен; образование последнего наблюдается

только после добавления хлорной меди. Как видно из рисунка 1, 2-хлорвинилацетилен образуется с максимальной скоростью при концентрации хлорной меди 0,1 моль/л. Уменьшение, а также увеличение концентрации хлорной меди приводит к резкому снижению скорости образования 2-хлорвинилацетилен.

Интересно отметить, что в каталитическом растворе хлорную медь можно заменить другими соединениями двухвалентной меди ($\text{Cu}(\text{OCOCH}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuSO_4) и такими окислителями, которые способны превратить Cu^+ в Cu^{++} .

В процессе образования 2-хлорвинилацетилен важную роль играет

концентрация HCl . При уменьшении концентрации HCl скорость образования 2-хлорвинилацетилен резко возрастает (рис. 2). Однако, следует отметить, что при очень малых значениях концентрации HCl (порядка 0,03 моль/л) происходит осмоление катализатора и выпадение осадка, в результате чего активность катализатора резко снижается. Из рисунка 2 видно также, что увеличение концентрации HCl приводит к подавлению реакции образования 2-хлорвинилацетилен. Поэтому при наработке больших количеств 2-хлорвинилацетилен следует нейтрализовать HCl , образующийся в ходе реакции:

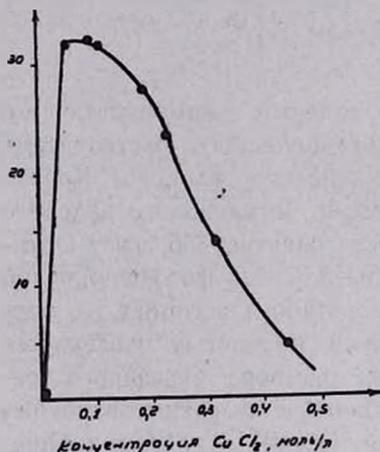
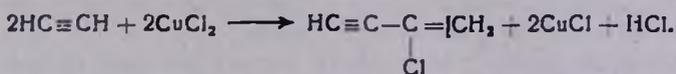


Рис. 1. Зависимость скорости образования 2-хлорвинилацетилен от концентрации хлорной меди.



Скорость образования 2-хлорвинилацетилена зависит также от концентрации хлористой меди в реакционной среде: скорость возрастает при увеличении концентрации последней (рис. 3).

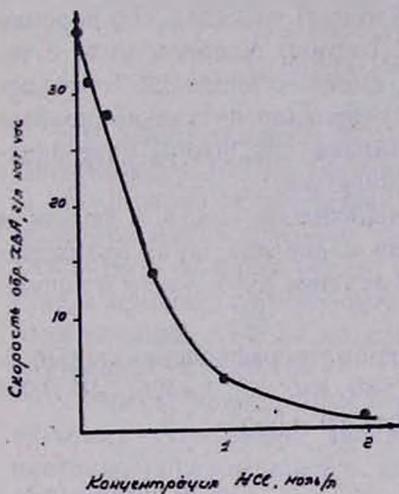


Рис. 2. Зависимость скорости образования 2-хлорвинилацетилена от концентрации соляной кислоты.

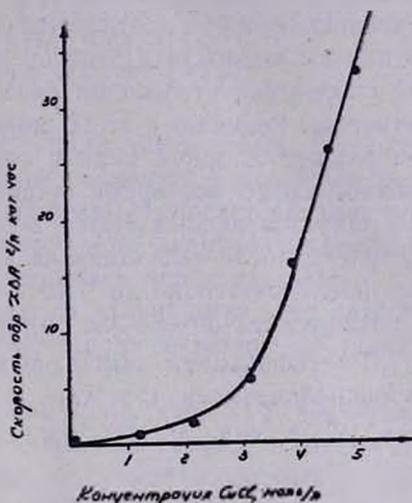


Рис. 3. Зависимость скорости образования 2-хлорвинилацетилена от концентрации хлористой меди.

Весьма важным фактором в синтезе 2-хлорвинилацетилена является точное соблюдение времени контакта ацетиленом с катализатором. Опыты показали, что высокие выходы 2-хлорвинилацетилена получаются при скорости подачи ацетиленом 8—10 л/час на 100 г катализатора. Увеличение, а также уменьшение скорости подачи ацетиленом, как и другие нарушения оптимальных условий реакции, приводят к понижению выхода 2-хлорвинилацетилена вследствие протекания побочных реакций. Так, при скорости подачи ацетиленом 40 л/час примерно половина прореагировавшего ацетиленом превращается в ди-ацетилен.

Таким образом, исследование условий образования 2-хлорвинилацетилена позволило установить, что максимальная скорость и высокая избирательность реакции обеспечивается при следующем составе катализатора: CuCl 35%, NH_4Cl 20%, CuCl_2 0,5—0,8%, HCl 0,1—0,3% и воды 44%; на лабораторной стендовой установке с 1 кг указанного катализатора в течение часа получается 16 г сырья 2-хлорвинилацетилена, с 95%-ным содержанием основного компонента (по данным газожидкостной хроматографии).

Кинетические данные сняты методом, подробно описанным в работе [3].

В цилиндрический реактор из стекла, длиной 1,1 м, диаметром 5 см (снабженный двумя капельными воронками для подачи хлорной меди и основания), помещенный в термостат и нагреваемый до 80°, загружали 350 г CuCl , 200 г NH_4Cl , 450 мл воды и 5 мл концентрированной соляной кислоты (всего 1 кг). В реактор через стеклянный фильтр подавали ацетилен со скоростью 100 л/час. После насыщения реакционной среды ацетиленом (около 15 минут) из капельной воронки по каплям подавали в реактор 35%-ный раствор хлорной меди с такой скоростью, чтобы цвет реакционной смеси становился темно-коричневым. Реакцию с этого момента регулировали визуально, прибавляя раствор хлорной меди и водного аммиака так, чтобы цвет реакционной среды все время оставался коричневым.

Образовавшийся сырец 2-хлорвинилацетилена вместе с избытком ацетилена после высушивания направляли в две ловушки, охлаждаемые последовательно до -40 и -78° . В течение двух часов в ловушках собирается 30—35 мл сырца.

Ректификацией сырца выделяли хроматографически чистый 2-хлорвинилацетилен с т. кип. 51° при 680 мм, n_D^{20} 1,4525, d_4^{20} 0,993 (лит. [2]: т. кип. 55° 760 мм, n_D^{20} 1,4525*, d_4^{20} 0,9920).

К. А. КУРГИНЯН
Р. Г. КАРАПЕТЯН
А. А. ГЕВОРКЯН
Г. А. ЧУХАДЖЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и
проектный институт полимерных материалов

Поступило 13 VI 1967

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К. А. Кургиян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 20, 242 (1967).
2. J. B. Finlay, пат. США, 2.999.887: С. А., 56, 5834 (1962).
3. К. А. Кургиян, Р. Г. Карапетян, Арм. хим. ж., 20, 705 (1967).

* Показатель преломления 2-хлорвинилацетилена в С. А. по ошибке напечатан неверно (n_D^{20} 1,475).