

УДК 547.314.2361 2:546.561

ДИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА В РАСТВОРАХ  
ХЛОРИСТОЙ МЕДИН. Г. КАРАПЕТЯН, А. Н. ЛЮБИМОВА, Л. Н. САФАРЯН,  
Ю. С. СААКЯН и А. С. ТАРХАНЯНВсесоюзный научно-исследовательский и проектный  
институт полимерных продуктов, Ереван

Поступило 5 VI 1974

Изучена димеризация винилацетилена в октатриен-1,5,7-ин-3 в растворах хлористой меди. Найдено уравнение скорости превращения винилацетилена в его димер в зависимости от состава раствора и температуры. Предполагаются две изомерные формы октатриен-1,4,7-ина-3.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 10.

Димеризация ацетилена в купрокаталитической системе хорошо изучена [1—7]. О димеризации винилацетилена имеются лишь данные, свидетельствующие об образовании октатриен-1,5,7-ина-3 (ОТИ) [1,8,9]. Было интересно подробно изучить эту реакцию для выявления закономерностей ее протекания и нахождения оптимальных условий превращения винилацетилена в его димеры. С этой целью нами изучены растворимость и скорость димеризации винилацетилена в зависимости от состава каталитического раствора и температуры (табл. 1, 2, рис.).

Содержание в молях хлористой меди в растворах варьировалось от 2,24 до 7,84 при постоянных количествах хлористого аммония (8,3) и воды (55,5), содержание хлористого аммония—от 6,22 до 8,3 при постоянном количестве хлористой меди (4,48).

При пропускании винилацетилена через растворы с различным содержанием хлористой меди наблюдалось образование ОТИ в двух изомерных формах, выделенных с помощью препаративной ГЖХ. Идентичность их элементного состава, гидрирование до октана, ИК и УФ спектры, различие показателей преломления (I пик  $n_D^{20}$  1,5693, II пик  $n_D^{20}$  1,5903) позволили предположить наличие *цис*- и *транс*-форм. Отношение их (II:I) уменьшается с понижением концентрации  $\text{CuCl}$ . Это явление, по-видимому, указывает на то, что хлористая медь проявляет не только каталитическое, но и изомеризирующее действие.

Для всех концентраций  $\text{CuCl}$  была определена растворимость винилацетилена ( $C_{\text{ва}}$ ) при  $80^\circ$  и общем давлении в системе 680 мм рт. ст.

Влияние концентрации водородных ионов в растворе на скорость превращения винилацетилена в ОТИ показано на рисунке, из которого видно, что максимум кривой при рН 1,1.

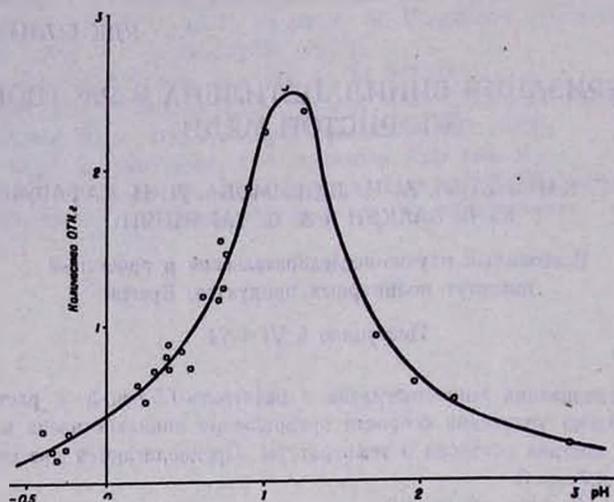


Рис. Зависимость скорости образования октатриена-1,5,7-ина-3 от рН катализатора при 80° и  $P_{\text{общ.}} = 680$  мм рт. ст.

Согласно [2,4], при димеризации ацетилена максимальная скорость образования винилацетилена наблюдается в области рН 0,26. Протекание процессов димеризации винилацетилена в ОТИ и ацетилена в ВА с максимальной скоростью при различных рН можно объяснить различной степенью ионизации их молекул, показанной в [10].

На основании полученных результатов кинетические закономерности макропроцесса скорости димеризации винилацетилена в ОТИ ( $W$ ) можно обобщить в эмпирическую формулу

$$W = k \frac{[\text{CuCl}] \cdot C_{\text{ВА}}}{[\text{NH}_4\text{Cl}] \cdot f[\text{H}^+]}$$

Константа скорости ( $k$ ) рассчитана без учета влияния концентрации водородных ионов, т. к. эксперименты были проведены в области плато кривой скорости димеризации винилацетилена, где  $[\text{H}^+]$  меняется незначительно.

Величина рассчитанной константы скорости для первых двух опытов заметно отличается от остальных, что объясняется большой погрешностью (20—40%) при определении малых значений растворимости винилацетилена и количества получаемого ОТИ.

В сравнимых условиях скорость димеризации винилацетилена в 2 раза меньше скорости димеризации ацетилена [2]. При оптимальных условиях получения винилацетилена с глубиной превращения ацетилена 15% количество образующегося ОТИ составляет примерно 1% от количе-

ства получаемого целевого продукта—винилацетилена. Дальнейшее увеличение процента конверсии ацетилена за один проход газа через каталитический раствор нежелательно из-за резкого увеличения потерь ацетилена на образование этого побочного продукта.

Таблица 1

Влияние состава катализатора на скорость димеризации винилацетилена в ОТИ при 80°. Скорость пропускания винилацетилена через катализатор 355 л/час, общее давление газов над раствором 680 мм рт. ст.

Состав раствора, моли на 1000 г воды		Растворимость винилацетилена, С <sub>ВА</sub> , моли	ОТИ, моли	Константа скорости, k
NH <sub>4</sub> Cl	CuCl			
8,30	2,24	0,0099	0,0104	3,88
8,30	3,26	0,0168	0,0155	2,34
8,30	4,48	0,0386	0,0326	1,56
8,30	5,60	0,0742	0,0619	1,23
8,30	6,72	0,1040	0,1250	1,48
8,30	7,84	1,1410	0,1800	1,35
6,22	4,48	0,0700	0,0871	1,73
10,30	4,48	0,0138	0,0075	1,25

Результаты опытов по влиянию температуры представлены в табл. 2. Замедление наблюдаемой скорости превращения ВА при переходе от 60—70° (0,052 моля ОТИ/°) к 70—80° (0,024 моля ОТИ/°) объясняется превращением образующегося ОТИ в углеводороды с более высоким молекулярным весом. При 90° и выше наблюдалось сильное смолообразование. Исходя из этого, в производственных условиях получения ВА оптимальная температура не должна превышать 80—85°.

Таблица 2

Образование ОТИ в зависимости от температуры в растворе состава (моли): 7,84 CuCl, 8,3 NH<sub>4</sub>Cl и 55,5 Н<sub>2</sub>О при 680 мм рт. ст.

Температура, °С	ОТИ, моли
60	0,104
70	0,156
80	0,180

### Экспериментальная часть

Применялся хроматограф УХ-2 с пламенно-ионизационным детектором. Скорость подачи водорода—2, воздуха—4, газа-носителя—4,2 л/час. Длина колонки 3 м, диаметр 3 мм, температура 135—137°. неподвижная фаза—полиэтиленгликоль с молекулярным весом 15000, нанесенный на хромосорб Р с размером частиц 0,25—0,5 мм.

Для получения калибровочных кривых зависимости площади пика ( $см^2$ )—ОТИ (г) использовались растворы ОТИ в тетрадекане. Чувствительность метода 0,0005 мг ОТИ.

Превращение ВА в ОТИ производилось в проточной системе, состоящей из увлажнителя винилацетилена, реактора с фильтром Шотта № 1, помещенных в термостат, и поглотителей продуктов реакции, заполненных тетрадеканом. Подача ВА в реактор через увлажнитель производилась по реометру со скоростью 20 л/час на 100 г катализатора. Давление его на входе в реактор измерялось с помощью ртутного манометра и поддерживалось на уровне 725 мм рт. ст. Диаметр реактора 25 мм, высота 55 см, диаметр расширенной части реактора 45 мм, длина 15 см.

Исходный состав катализатора (%): 35  $CuCl$ , 20  $NH_4Cl$ , 45  $H_2O$ . Для полного восстановления некоторого количества ионов  $Cu^{2+}$  до ионов  $Cu^+$  и исключения окислительной димеризации ВА в октадиен-1,7-ин-3,5 в катализатор добавлялось примерно 0,5 г порошка меди.

После установления режима работы катализатора через 40 мин. от начала подачи газа реакционный газ поступал с постоянной заданной скоростью в два последовательно соединенные поглотителя, термостатируемые при 15°, заполненные примерно 50 мл тетрадекана. Продолжительность опыта составляла 1—2 часа. От содержимого поглотителей отделялась вода, проба высушивалась хлористым кальцием (1—1,5 г). Взвешенная сухая проба переводилась в другую колбочку, из которой с помощью микрошприца подавалась через испаритель в хроматографическую колонку. Было установлено, что удельные веса получаемых растворов и тетрадекана незначительно отличаются друг от друга, поэтому при пересчете веса раствора на объем была принята величина, равная удельному весу тетрадекана.

Содержание ОТИ (А) определялось по формуле

$$A = \frac{a \cdot p \cdot 10^3}{n \cdot d} \text{ г,}$$

где  $a$  — г ОТИ в  $n$  мл раствора, определяемое по калибровочной кривой;  $p$  — вес раствора, г;  $d$  — уд. вес тетрадекана, г/см<sup>3</sup>.

ԳԳԼԶԻ ՄՈՆՈՔԼՈՐԻԴԻ ԼՈՒՄՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ  
ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ԴԻՄԵՐԻԶԱՑԻԱ

Ն. Դ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ա. Ն. ԼՅՈՒՐԻՄՈՎԱ, Լ. Ն. ՍԱՖԱՐՅԱՆ, ՅՈՒ. Ս. ՍԱՀԱԿՅԱՆ  
Է Զ. Ս. ԹԱՐԽԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է պղնձի մոնոքլորիդի լուծույթներում վինիլացետիլենի դիմերիզացիան 1,5,7-օկտատրիեն-3-ինի երկու իզոմեր ձևերի: Գտնված է վինիլացետիլենը նրա դիմերին փոխարկվելու արագության հավասարումը:

DIMERIZATION ON VINYL ACETYLENE IN CUPROUS  
CHLORIDE SOLUTIONS

N. G. KARAPETIAN, A. N. LJUBIMOVA, L. N. SAFARIAN,  
Yu. S. SAHAKIAN and A. S. TARKHIANIAN

The dimerization of vinyl acetylene into octatriene 1,5,7-yne-3 in cuprous chloride solutions has been studied.

It has been found that the rate of dimerisation of vinyl acetylene is dependent upon the components of the solution and temperature.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ю. Ньюлэнд, Р. Фогт, Химия ацетилен, ГНИИЛ, М., 1947, стр. 253, 261.
2. А. С. Тарханян, Канд. дисс., ЛГУ, 1953.
3. О. А. Чалтыкян, Купрокатализ, Айпетрат, Ереван, 1963.
4. Г. Ф. Тихонов, О. Н. Темкин, Р. М. Флид, Кин. и кат., 8, 520 (1967).
5. Г. Ф. Тихонов, Канд. дисс., МИТХТ, 1967.
6. О. Н. Темкин, Р. М. Флид, Каталитические превращения ацетиленовых соединений в растворах комплексов металлов, Изд. «Наука», М., 1968.
7. К. А. Кургиян, Канд. дисс., ЕГУ, 1969.
8. И. М. Долгопольский, И. М. Добромильская, С. Ю. Бокль, ЖОХ, 17, 1111 (1947).
9. А. Л. Клебанский, Каучук и резина, № 4, 16 (1937).
10. А. Н. Любимова, А. С. Тарханян, Ж. Г. Микоян, К. А. Барсегян, Арм. хим. ж., 23, 285 (1970).