РЕФЕРАТЫ СТАТЕЙ, ДЕПОНИРОВАННЫХ В ВИНТИ

УДК 547.314.2'361.2 : 542.944.5.546.562

ГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА
В ВОДНЫХ КУПРОКАТАЛИТИЧЕСКИХ РАСТВОРАХН. Г. КАРАПЕТЯН, А. С. ТАРХАНЫН, Л. А. ГАСПАРЯН,
С. С. КАЗАРЯН, Т. К. МАНУКЯН и М. Г. ГАЛОЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

При гидрохлорировании винилацетилена в растворах хлористой меди наряду с 2-хлорбутадиеном-1,3 (хлоропреном) образуются два его изомера и более двух десятков других побочных продуктов, большая часть которых идентифицирована. Анализ хроматограмм реакторных газов показал, что параллельно гидрохлорированию протекают реакции гидратации, димеризации, а также окислительной димеризации и хлорирования винилацетилена.

Кинетические исследования показали, что в растворах хлористой меди скорость образования хлоропрена ($W_{\text{хп}}$) от парциального давления винилацетилена ($P_{\text{вд}}$) имеет первый порядок.

Зависимость $W_{\text{хп}}$ от концентрации CuCl в интервале от 0,8 до 6 молей имеет порядок, несколько превышающий первый. При этом наблюдается незначительное протекание некаталитической реакции образования хлоропрена.

При повышении концентрации HCl в каталитическом растворе от 2,19 до 10,4 молей порядок реакции плавно меняется от первого до третьего. Возможно, одной из причин повышения скорости реакции является сильное возрастание активности HCl с увеличением его концентрации. Другой причиной может быть протекание параллельных реакций некаталитического гидрохлорирования винилацетилена и изомеризации образующегося 4-хлорбутадиена-1,2 в хлоропрен, скорость которых значительно возрастает при высоких концентрациях HCl .

Интересно, что в отличие от гидрохлорирования ацетилена при гидрохлорировании винилацетилена концентрация Cl^- -ионов практически не влияет на скорость образования хлоропрена.

На основании опытов, проведенных в соляной кислоте и в растворе катализатора, сделано предположение о направлениях образования хлоропрена и роли катализатора в ускорении прямой реакции 1,2-присоединения HCl к винилацетилену.

Полученные данные позволили вывести уравнение скорости каталитической реакции образования хлоропрена.

$$W_{\text{хп}} = K \cdot P_{\text{ВА}} [\text{CuCl}] [\text{HCl}].$$

Найденные закономерности образования 1-хлорбутадиена-1,3 и некоторых других побочных продуктов позволили предложить условия гидрохлорирования винилацетилена в хлоропрен, исключающие образование почти всех побочных продуктов.

Рис. 6, библиографических ссылок 16.

Поступило 19 II 1981

Полный текст статьи депонирован в ВИНТИ.
Регистрационный номер — № 3089—81 Деп.
от 24 июня 1981 г.