

УДК 547.314.2*361.2 : 542.944.5.546.562

ГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРИСТОЙ МЕДИ

Н. Г. КАРАПЕТЯН, А. С. ТАРХАНЫАН, Л. А. ГАСПАРЯН и М. Г. ГАЛОЯН

Научно-производственное объединение «Наирт», Ереван

Поступило 19 II 1981

В литературе нет данных по гидрохлорированию винилацетилену в растворах CuCl в апротонных растворителях.

В настоящей работе исследовалась зависимость скорости образования хлоропрена ($W_{\text{ХП}}$) от парциального давления винилацетилену ($P_{\text{ВА}}$) при 60° на катализаторе состава CuCl —6,7 М и гидрохлорид диметилформамида (ДМФ·HCl)—9,1 М (табл. 1). Полученные данные свидетельствуют о первом порядке $W_{\text{ХП}}$ по $P_{\text{ВА}}$.

Таблица 1
 Зависимость $W_{\text{ХП}}$ от $P_{\text{ВА}}$ при 60° и скорости пропускания винилацетилену 1000 л/л/ч

$P_{\text{ВА}}$, мм рт. ст.	120	240	480
$W_{\text{ХП}}$, моль/л	0,235	0,480	0,940

Зависимость $W_{\text{ХП}}$ от концентрации CuCl исследовалась при 40° на аналогичном катализаторе. Как видно из табл. 2, скорость реакции подчиняется первому порядку, как и в водных растворах [1].

Таблица 2
 Зависимость $W_{\text{ХП}}$ от концентрации CuCl при 40° и скорости пропускания винилацетилену 1000 л/л/ч

$[\text{CuCl}]$, М	0	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0
$W_{\text{ХП}}$, М/ч	0,03	0,150	0,311	0,508	0,738	0,942

Образование хлоропрена в отсутствие CuCl указывает на протекающие некаталитической реакции гидрохлорирования винилацетилену [1].

При повышении концентрации HCl в неводном катализаторе получена такая же сложная зависимость скорости гидрохлорирования, как и в водных растворах CuCl [1] (табл. 3).

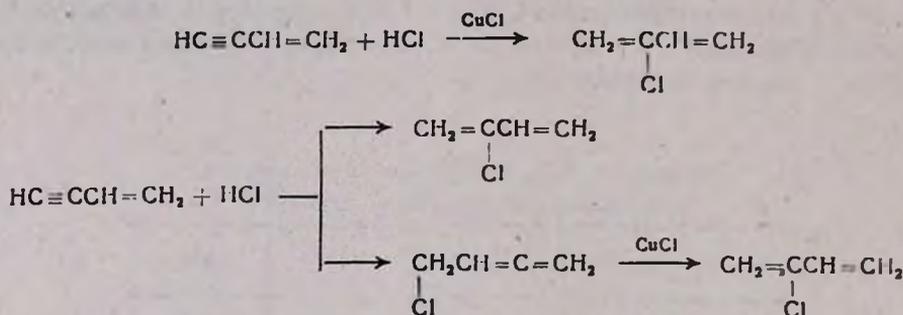
Таблица 3

Зависимость $W_{\text{хп}}$ от концентрации HCl при 40° и скорости пропускания винилацетилена 4000 л/л/ч

[HCl], M	2,2	4,0	6,0	7,8	10,4
$W_{\text{хп}}$, M/ч	0,48	0,92	2,0	4,5	8,8

Логарифмирование данных табл. 3 и их графическое изображение приводят к ломаной, состоящей из двух участков, соответствующих первому ($\text{tg } \alpha = 1$) и третьему ($\text{tg } \alpha = 3$) порядкам [1].

По-видимому, как и в водных растворах [1], каталитическому присоединению HCl в 1,2-положения отвечает первый порядок по концентрации HCl; повышение порядка реакции при высоких концентрациях хлористого водорода можно объяснить параллельно протекающими процессами 1,4-присоединения и изомеризации.



Полученные закономерности полностью совпадают с таковыми для водных растворов CuCl [1]. Это позволяет предположить, что и в неводных средах не будет наблюдаться влияния Cl^- -ионов на скорость образования хлоропрена.

Интересно отметить, что, в отличие от гидрохлорирования ацетилена в неводных средах [1], при гидрохлорировании винилацетилена аномального хода кривой скорости реакции при низких концентрациях HCl не наблюдается.

Скорость каталитического гидрохлорирования винилацетилена можно выразить эмпирическим уравнением.

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

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. А. Гаспарян, Канд. дисс., ЕГУ, Ереван, 1976.