

С. А. Вартанян, С. К. Пиренян и Н. Г. Манасян

Жидкофазная гидратация ацетилен в уксусный альдегид с помощью медного катализатора

Открытая Кучеровым и детально изученная реакция гидратации ацетилен в уксусный альдегид [1], как известно, широко применяется в промышленности для получения ацетальдегида, а из последнего — этилового спирта, уксусной кислоты, бутадиена и т. д.

Хотя эта реакция разработана хорошо, она имеет существенные недостатки: в качестве катализатора применяются ядовитые соли ртути; в процессе гидратации образовавшийся уксусный альдегид постепенно восстанавливает соли окиси ртути в соли закиси и далее в металлическую ртуть; последняя выделяется из раствора в мелко раздробленном состоянии вместе с продуктами осмоления уксусного альдегида, поэтому катализатор трудно подвергается регенерации. Вследствие этого ртутные катализаторы быстро (через 4—6 часов пропускания ацетилен) теряют свою активность [2].

С целью восстановления активности катализатора в каталитический раствор вводили окисляющие средства (окисные соли железа или марганца), препятствующие выделению ртути, но не оказывающие окислительного действия на ацетилен и уксусный альдегид.

Активность катализатора зависит от природы кислоты, окисла металла и от их концентрации. Для гидратации тройной связи самой хорошей кислотой является серная, концентрация которой варьирует от 6 до 36%.

Сравнительная недолговечность ртутного катализатора, сложная и дорогостоящая его регенерация, неизбежные потери ртути и необходимость соблюдения особых санитарно-гигиенических требований на производстве давно побуждали многих химиков к разработке другого, видоизмененного процесса гидратации.

С 1917 г. ведутся исследования по методу газофазной гидратации ацетилен [3] над твердыми катализаторами (кислые соли кадмия, соли цинка, вольфрама, ванадия и т. д.).

Метод газовой гидратации выгодно отличается от жидкофазного тем, что катализатор не содержит солей ртути, и можно гидратировать разбавленный ацетилен, полученный при крекинге углеводородов. Однако из-за сложной технологии методы гидратации ацетилен в газовой фазе очень медленно выходят за пределы лабораторий и полужаводских экспериментальных работ. Более или менее подробные

сведения о применении газофазного процесса в промышленных масштабах не опубликованы.

В 1929 г. Ньюлэнд [4] установил, что при пропускании ацетилена через подкисленный концентрированный водный раствор однохлористой меди и хлористого аммония он подвергается полимеризации с образованием моновинилацетилена (МВА), дивинилацетилена (ДВА) и высших полимеров. Катализатор Ньюлэнда оказался пригодным также для получения акрилонитрила [5] и хлористого винила [6]. Эти реакции нашли свое практическое применение в промышленности. Согласно патентным данным, пропускание ацетилена через каталитический раствор, содержащий соляную [7] или фосфорную [8] кислоты, однохлористую медь и хлористый аммоний, наряду с хлористым винилом, МВА и ДВА, образует также и ацетальдегид.

С 1956 г. в нашей лаборатории проводится димеризация ацетилена в МВА по способу Ньюлэнда с целью уточнения влияния концентрации разных компонентов катализатора (а также различных добавок) на выход МВА.

При изменении молярных соотношений хлористого аммония и однохлористой меди найдено, что лучший выход МВА получается при молярном соотношении $\text{NH}_4\text{Cl} : \text{CuCl} = 1 \sim 1,3$. При исследовании же влияния разных добавок (CuCl_2 , CuSO_4 , CoCl_2 , $\text{Cu}(\text{OCOCH}_3)_2$, NiCl_2 , SnS_2 , CdS , Cd_2S_3 , Sb_2S_3 , Sb_2S_5 , H_2S , Cu_2S , MnS , $\text{Cu}(\text{SCN})_2$, NH_4SCN , Na_2S , PbS , ZnS и др.) к каталитическому раствору установлено, что добавлением сульфидов к катализатору увеличивается наряду с винилацетиленом и количество уксусного альдегида в продуктах реакции.

Аналогичные результаты получаются также при увеличении концентрации соляной кислоты (более 5%), но при этом наряду с уксусным альдегидом увеличивается также количество винилхлорида. Во избежание образования последнего мы заменили соляную кислоту серной и постепенно увеличили ее концентрацию до 25%. Установлено, что при этом основным продуктом реакции является уксусный альдегид. Наибольший выход последнего получается, когда серная кислота в каталитическом растворе составляет 8—20%; в случае низкой процентности кислоты (ниже 5%) получается смесь МВА, ДВА и других продуктов. При концентрации H_2SO_4 выше 20% выход реакции заметно не изменяется.

С увеличением концентрации однохлористой меди увеличивается выход уксусного альдегида, как это видно из рисунка 1.

Наилучшие результаты получаются, когда однохлористая медь в каталитическом растворе составляет 35—40%. Количество сульфида, добавляемого к каталитическому раствору, составляет 0,1—0,5%. Количество хлористого аммония зависит от концентрации

однохлористой меди; молярное соотношение их должно быть $\text{NH}_4\text{Cl} : \text{CuCl} = 1 \sim 1,3$, причем при концентрации CuCl до 4 молей на литр катализатора лучше брать соотношение 1,3, а при концентрации выше 4-х молей — 1.

Увеличением скорости пропускания ацетилена через каталитический раствор увеличивается количество ацетальдегида в г/ч, но при этом уменьшается конверсия ацетилена (смотри рис. 2).

Активность катализатора не меняется в течение одного месяца.

Конверсия ацетилена, в зависимости от скорости его подачи, достигает 10—30%, выход уксусного альдегида — 90—93%. Побочным продуктом реакции является кротоновый альдегид, который получается путем кротоновой конденсации двух молекул ацетальдегида; образуются также следы хлористого винила.

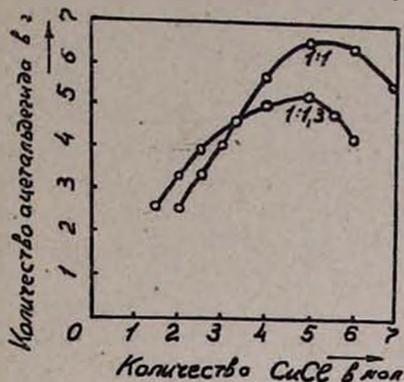


Рис. 1. Зависимость количества ацетальдегида от концентрации однохлористой меди.

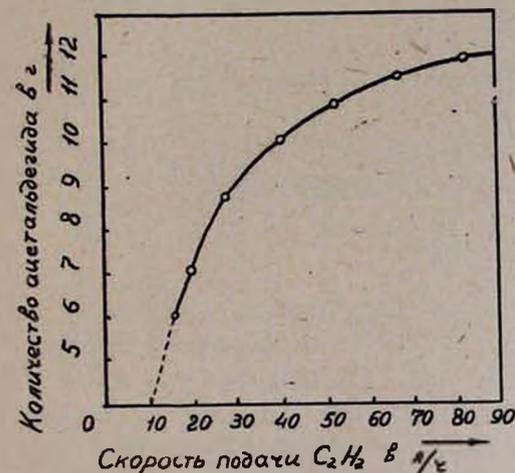


Рис. 2. Зависимость количества ацетальдегида от скорости подачи ацетилена.

Для работы брали 0,5—2,3 л каталитического раствора. Скорость ацетиления варьировалась от 15 до 150 л/час, а температура — от 50 до 100°C; оптимальная температура реакции 80—90°. Этот метод гидратации ацетилена в уксусный альдегид выгодно отличается от известных методов тем, что при этом не применяют ядовитых и дорогостоящих солей ртути, реакция протекает при сравнительно низких температурах и требует простой технологии.

Экспериментальная часть

Ацетилен из баллона, пройдя последовательно через две промывалки, из которых одна заполнена концентрированной серной кислотой, а другая — раствором бисульфита натрия, поступает в первый газосчетчик, затем, пройдя через увлажнитель, в котором нагревается до 40°, и через барботер, поступает в реактор, заполненный каталитическим раствором. В реакторе ртутным термометром измеряется температура каталитического раствора и отходящих газов.

Давление ацетилена, поступающего в реактор, и отходящих газов измеряется с помощью манометров. Непрореагировавший ацетилен с продуктами реакции из реактора поступает в вертикальный шариковый холодильник, затем, пройдя осушитель, заполненный хлористым кальцием, попадает в конденсатор. Последний помещен в сосуд Дьюара, в котором с помощью сухого льда и ацетона поддерживается температура в интервале от -60° до -70° . В конденсаторе происходит практически полная конденсация продукта реакции, а непрореагировавший ацетилен, пройдя через второй газосчетчик, выпускается в атмосферу.

Некоторые из многочисленных опытов приведены в таблице.

Таблица

Результаты опытов гидратации ацетилена в уксусный альдегид при $80-90^{\circ}\text{C}$

H_2O в мл	CuCl в г	NH_4Cl в г	$\frac{\text{NH}_4\text{Cl}}{\text{CuCl}}$	Na_2S в г	H_2SO_4 в г	H_2SO_4 в %	Расход C_2H_2 в л/ч	Количество ацетальд. в г/ч	Конверсия в %
500	354	244	1,3	10	300	21,3	33	9	13,5
500	354	244	1,3	10	300	21,3	51	12,3	12,2
500	396	278	1,3	1 л H_2S	90	7	43	9,8	11,6
500	381	258	1	10	60	5	37	10,1	13,8
500	381	258	1	10	95	8	43	11,4	12,3
500	495	267,5	1,3	10 Cu_2S	100	7,3	43	13,2	15,6
500	495	348	1,3	20	170	11,1	16	6,0	19,0
500	495	348	1,3	20	170	11,1	27	8,7	16,5
500	495	348	1,3	20	170	11,1	40	10,0	12,8
500	495	348	1,3	20	170	11,1	53	10,7	10,2
500	495	348	1,3	20	170	11,1	67	11,4	8,7
500	495	348	1,3	20	170	11,1	82	11,8	7,8
1250	1237	668	1	30	350	10	140	44	16
1250	1237	668	1	30	350	10	100	35	17,8
1250	1237	668	1	30	350	10	60	30	25,5
1250	1237	668	1	30	350	10	44	26,1	30

Анализы проводили двумя способами: разгонкой с помощью колонки Подбельняка, а во многих экспериментах—растворением продукта реакции в воде и титрованием его оксимным методом. Уксусный и кротоновый альдегиды идентифицировали с помощью их семикарбазонов, температуры плавления которых совпадали с литературными данными.

В ы в о д ы

1. Установлено, что ацетилен гидратируется в уксусный альдегид пропуская его через каталитический водный раствор однохлористой меди, хлористого аммония, серной кислоты и незначительного количества (0,1—0,5%) сульфидов разных металлов.

2. Показано, что оптимальная температура реакции $80-90^{\circ}\text{C}$.

Наилучший выход уксусного альдегида получается, когда серная кислота в каталитическом растворе составляет 8—20%. При концен-

трации кислоты ниже 5%, наряду с уксусным альдегидом получают смеси МВА, ДВА и других продуктов.

Хорошие результаты получаются, когда каталитический раствор содержит 35—40% однохлористой меди и соответствующее количество хлористого аммония при молярном соотношении = 1.

3. Доказано, что если при гидратации ацетилен медным катализатором вместо сульфидов добавить к исходному ацетилену незначительное количество сероводорода, то выход продуктов реакции и конверсия ацетилен заметно не меняются.

4. Показано, что конверсия ацетилен в зависимости от скорости подачи ацетилен достигает 30%, а выход уксусного альдегида—93%. С увеличением скорости пропускания ацетилен через каталитический раствор увеличивается количество ацетальдегида в г/час, но при этом уменьшается конверсия ацетилен.

5. Установлено, что при гидратации ацетилен медным катализатором в качестве побочных продуктов образуются кротоновый альдегид (5—7%) и незначительное количество хлористого винила.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 3 VI 1959

Ս. Հ. Վարգանյան, Ս. Կ. Փիլեմյան և Ն. Գ. Սահակյան

ԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՇԵՂՈՒԿԱՖԱԶ ՀԻԴՐԱՏԱՑՈՒՄԸ ՔԱՏԱԻԱԹՅՎԱԿԱՆ ԱԼԴԵՀԻԴԻ՝ ՊՂՆՁԱՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐԻ ՕԳՆՈՒԹՅԱՄԲ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Գուչերովի հայտնաբերած և մանրամասն կերպով ուսումնասիրված ացետիլենի հիդրատացման ռեակցիան լայն կիրառություն է գտել արտադրության մեջ քացախաթթվական ալդեհիդ ստանալու համար: Այս վերջինից ստացվում են էթիլալին սպիրտ, քացախաթթու, բուտադիեն և այլն:

Սնդիկալին կատալիզատորի կյանքի համեմատաբար ոչ երկար տևողությունը, նրա թանկ և բարդ ռեգեներացումը, սնդիկի անխուսափելի կորուստները և արտադրության մեջ առողջապահական կանոնների պահպանման անհրաժեշտությունը բազմաթիվ քիմիկոսների համար վաղուց խթան են հանդիսացել հիդրատացման պրոցեսի ալլ փոփոխակի հայտնաբերման համար:

Հայտնի է նաև ացետիլենի գազաֆազ հիդրատացումը, որը կատարվում է բարձր ջերմաստիճաններում և կարժր կատալիզատորների միջոցով (կադմիումի թթվալին աղեր, ցինկի, ոլֆրամի, վանադիումի աղեր և այլն):

Սակայն ացետիլենի գազաֆազ հիդրատացումը, եղանակի բարդ տեխնոլոգիայի պատճառով, շատ դանդաղ է դուրս գալիս լաբորատոր և կիսագործարանային փորձարկումների սահմաններից:

1956 թվականից սկսած մեր լաբորատորիայում կատարվում են ացետիլենի դիմբրացման փորձեր Նյուլենդի կատալիզատորի միջոցով՝ մոնովինիլացետիլենի ելքի վրա կատալիտիկ լուծույթի բաղադրիչ նյութերի հարաբե-

րությունն ու խտությունը, ինչպես նաև տարբեր լրացուցիչ նյութերի ազդեցությունը ուսումնասիրելու նպատակով:

Ամոնիումի քլորիդի և միարժեք պղնձի քլորիդի մոլային հարաբերությունների փոփոխման միջոցով գտնվել է, որ մոնովինիլացետիլենի լավագույն ելք ստացվում է երբ նրանց մոլային հարաբերությունը հավասար է 1—1,3-ի, իսկ նույն կատալիտիկ լուծույթին, սարքեր լրացուցիչ նյութեր (CuCl_2 ; CuSO_4 ; $\text{Cu}(\text{OCOCH}_3)_2$; CoCl_2 ; NiCl_2 ; SnS_2 ; CdS ; Sb_2S_3 ; Sb_2S_5 ; CdS_3 ; MnS ; Cu_2S ; $\text{Cu}(\text{SCN})_2$; NH_4SCN ; Na_2S ; H_2S ; PbS ; ZnS և այլն) ավելացնելով պարզվել է, որ ռեակցիոն խառնուրդի մեջ աճում է մոնովինիլացետիլենի և ացետալդեհիդի ելքը: Նման արդյունքներ են ստացվել ադաթթվի խտությունը մեծացնելիս (50% -ից բարձր): Բայց այս դեպքում ավելանում է նույնպես վինիլքլորիդի քանակը: Այս վերջինի առաջացումից խուսափելու համար ադաթթուն փոխարինվել է ծծմբական թթվով, աստիճանաբար ավելացնելով նրա խտությունը 10% -ից մինչև 250% : Այս դեպքում հիմնական պրոդուկտը հանդիսանում է քացախաթթվական ալդեհիդը՝ երբ ծծմբական թթվի խտությունը 50% -ից բարձր է: Ծծմբական թթվի 30% -ից բարձր խտության դեպքում քացախաթթվական ալդեհիդի ելքը նկատելի չափով չի փոխվում: Կատալիտիկ լուծույթի մեջ միարժեք պղնձի քլորիդի քանակությունն ավելացնելիս մեծանում է քացախաթթվական ալդեհիդի ելքը (տես նկ. 1): Լավագույն արդյունքներ են ստացվում երբ նրա խտությունը $35—40\%$ է (կշռալին), ավելացրած սուլֆիդի քանակությունը $0,1—0,5\%$ է, իսկ ամոնիումի քլորիդի քանակությունը պայմանավորված է միարժեք պղնձի քլորիդի քանակությամբ և նրանց մոլային հարաբերությունը պետք է հավասար լինի 1—1,3-ի:

Ացետիլենի արագության մեծացման հետ ավելանում է ալդեհիդի քանակը, բայց ընկնում է կոնվերսիան (տես. նկ. 2): Ացետիլենի կոնվերսիան, կախված նրա արագությունից, $10—300\%$ -ի սահմաններում է, իսկ քացախաթթվական ալդեհիդի ելքը $90—99\%$ է: Որպես ռեակցիայի կողմնակի պրոդուկտ ստացվում են կրոտոնալդեհիդ ($5—7\%$) և շատ քիչ՝ վինիլքլորիդ:

Գործարկվել է $0,5—2,3$ և կատալիտիկ լուծույթ: Ացետիլենի արագությունը փոփոխվել է $15—150$ լ/ժամ, իսկ ջերմաստիճանը $50—100^\circ\text{C}$:

Ռեակցիայի օպտիմալ ջերմաստիճանն է $80—90^\circ$, կատալիտիկ լուծույթի աշխատանքի տևողությունը՝ մոտ 1 ամիս:

Կատարված բազմաթիվ փորձերից աղյուսակում բերված են մի քանի փորձերի արդյունքները:

Քացախաթթվական ալդեհիդի ստացման համար ացետիլենի հիդրատացման այս եղանակը հայտնի եղանակներից տարբերվում է նրանով, որ ալյուտեղ չեն օգտագործվում թունավոր և թանկարժեք սնդիկային աղեր և ռեակցիան ընթանում է համեմատաբար ցածր ջերմաստիճաններում:

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Г. Кучеров, ЖРФХО 13, 542 (1881); 14, 326 (1882).

2. М. П. Кокалев, Синтетическая уксусная кислота. „Кокс и химия“, Москва, 1926.

3. А. Л. Клебанский, В. Д. Титов, Сборник трудов ГИПХ 28. Госхимиздат, Москва, 1946; Ю. А. Горин, И. П. Апухтина, А. М. Лившиц, отчет ВНИИСК, Ленинград, 1945; Ю. А. Горин, Хим. проч. 3, 194 (1959); R. F. Messing, R. Z. James, Chem. Ind. Week 68, 19 (1951).
4. J. Nieuwland, W. Calcott, F. Downing, A. Carter, J. Am. Chem. Soc. 53, 4197 (1931).
5. P. Kurtz, Lieb. Ann. 572, 23 (1951); Германский патент 726767 (1939) [С. А. 38, 379 (1944)]; O. Bauer, Angew. Chem. 61, 229 (1949).
6. Мономеры, сборник статей 190. ИЛ, Москва, 1951.
7. Японский патент 158670 [С. А. 43, 7037 (1949)].
8. Японский патент 155852 [С. А. 44, 2011 (1950)].