

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. Г. Карапетян, А. С. Тарханян и А. Н. Любимова

Гидратация винилацетилена в метилвинилкетон
 серноокислыми растворами закиси меди

I. О растворимости винилацетилена в серноокислых растворах закиси меди

Реакция присоединения воды к винилацетилену в жидкой фазе под влиянием солей ртути с получением метилвинилкетона впервые была осуществлена Ньюландом [1]. Дальнейшие работы в этой области проводили Картер [2], Конавей [3], Козлов и Кречко [4].

Более подробным изучением процесса гидратации винилацетилена серноокислыми растворами двухвалентной ртути занимались Чурбаков и Рязанцев [5]. Григоряном, Исагулянцом и Панфиловым предприняты попытки прямой гидратации винилацетилена в присутствии ионообменной смолы—катионита КУ-2, переведенного в водородную форму и обработанного окисью ртути [6]. Однако, как показал опыт, гидратация винилацетилена протекает через стадию образования метилвинилкетона и приводит к получению α - и β -оксикетонов.

Промышленное оформление реакции Ньюланда было осуществлено за рубежом [7].

Метилвинилкетон, реакционная способность которого обусловлена сочетанием в его молекуле винильной и карбонильной групп, используется для многих синтезов [8]. Особое значение метилвинилкетон имеет в производстве витамина „А“ [9] и как мономер для сополимеризации со стиролом, акриловой кислотой, бутадиеном, хлористым винилом и хлоропреном [10].

Однако, несмотря на большие возможности применения метилвинилкетона в различных областях производства, реакция гидратации винилацетилена в метилвинилкетон на ртутном катализаторе у нас до настоящего времени в промышленном масштабе не реализована в основном по причине токсичности катализатора.

В связи с этим рядом исследователей проводятся работы в направлении изыскания катализаторов, не содержащих ртути [9, 11, 12]. Гориным и Богдановой [9] разработан способ парафазной гидратации винилацетилена в метилвинилкетон на твердом кадмий-кальций-фосфатном катализаторе. При температуре процесса 375°, объемной скорости винилацетилена 150 л/л·кат. час и глубине превращения 34—35% выход метилвинилкетона на прореагировавший винилацетилен составляет 80% с производительностью 130 г/л·кат. час.

Основным недостатком этого способа является высокая температура процесса, способствующая образованию на поверхности катализатора смолообразных продуктов, быстро снижающих его активность, и, вследствие этого, необходимость регенерации катализатора через каждые три часа при еще более высокой температуре—450°. Замена отработанного катализатора свежим предусматривалась через 1000 часов.

Имея в виду недостатки указанного способа, мы предприняли работу по изысканию более легкого в аппаратурном и технологическом оформлении способа гидратации винилацетилена в метилвинилкетон на инертном катализаторе.

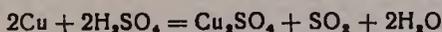
При этом принимались во внимание аналогичные свойства солей ртути и меди, как катализаторов, в реакциях присоединения HX к ацетиленовым углеводородам и, в частности, в реакциях гидратации.

Данная работа посвящена исследованию растворимости винилацетилена в сернокислых растворах закиси меди с целью выявления некоторых кинетических закономерностей и оптимальных условий процесса присоединения воды к винилацетилену в жидкофазном катализаторе.

Экспериментальная часть

Приготовление сернокислых растворов сульфата закиси меди.

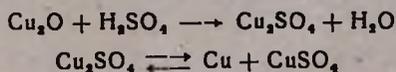
Для приготовления растворов, содержащих ионы одновалентной меди, было желательно использовать сернокислую закись меди— Cu_2SO_4 . В литературе [13] имеются указания о возможности приготовления сульфата закиси меди путем обработки медных стружек концентрированной серной кислотой при 200° по реакции:



Однако наши попытки выделить образующуюся соль не имели успеха по причине ее нестойкости, т. к. в присутствии влаги Cu_2SO_4 разлагается на сульфат окиси меди и металлическую медь. Поэтому нами была использована закись меди Cu_2O (марки ЧДА).

Темкин и другие [14] готовили сернокислые растворы Cu_2SO_4 нагреванием сульфата окиси меди с порошком металлической меди в токе азота до установления постоянного потенциала медного электрода.

Реакцию взаимодействия закиси меди с серной кислотой в присутствии воды можно представить в следующем виде:



Таким образом, сернокислые водные растворы при прибавлении к ним закиси меди образуют в определенном соотношении ионы одновалентной, двухвалентной меди и металлическую медь, т. е. гетерогенные по составу смеси.

Наши наблюдения подтверждаются известным положением [15] о том, что между медью и ее ионами, находящимися в водном

растворе, в условиях равновесия $2\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Cu}^{++}$ должно соблюдаться найденное Пурбэ соотношение: $[\text{Cu}^+]^2/[\text{Cu}^{++}] = 10^{-6}$.

При пропускании винилацетилена в указанные растворы равновесие реакции $\text{Cu}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{CuSO}_4$ смещается в сторону образования ионов одновалентной меди.

Так, было установлено, что для раствора, содержащего 0,254 моля H_2SO_4 и 5,55 моля H_2O и дозированных в него 0,007 моля Cu_2O , при температуре 95° отношение $[\text{Cu}^+]^2/[\text{Cu}^{++}]$ увеличивается до значения $2,2 \cdot 10^{-2}$.

Концентрация ионов одновалентной меди определялась путем обработки пробы сернокислым раствором соли трехвалентного железа и титрацией образовавшегося в результате этой реакции эквивалентного количества сульфата закиси железа бихроматом калия [16]. Концентрация ионов двухвалентной меди рассчитывалась по разности содержания в растворе общей меди, определяемой электролитическим путем [17], и содержания одновалентной меди.

Определение растворимости винилацетилена в сернокислых растворах закиси меди. Опубликованных данных о растворимости винилацетилена в указанной системе не имеется, поэтому возникла необходимость в проведении соответствующих измерений. Следует упомянуть, что в зарубежной литературе [18] приведена растворимость винилацетилена в воде при температурах 0, 30, 45 и 60° .

В нашей работе определение растворимости винилацетилена проводилось по замеру скорости растворения винилацетилена в исследуемых растворах в изотермично-изобарных условиях на приборе, примененном ранее одним из нас [19].

Схема прибора изображена на рисунке 1.

Эвакуация воздуха из реакционного сосуда и соединений до крана (5) проводилась при помощи вакуумного насоса и крана (4), после чего включался механизм для перемешивания раствора в реакционной пробирке и через кран (5) из бюретки (3) подавался винилацетилен для поглощения исследуемым раствором. Убыль газа из бюретки регистрировалась через определенные промежутки времени по секундомеру. Объем газа в начальный момент времени определялся по разности показания объема газа в бюретке и объема системы от крана (5) до поверхности раствора в реакционном сосуде. Объем системы определялся инертным газом, набираемым в бюретку (3).

Опыты по поглощению винилацетилена растворами продолжались от 30 до 90 минут в зависимости от их состава. Заданное давление в системе поддерживалось при помощи напорной склянки со ртутью, передвигающейся при помощи подъемного механизма с червячной передачей.

Результаты опытов изображались графически: по оси абсцисс откладывалось время в минутах, по оси ординат — количество погло-

ценного винилацетилена в *мл*, приведенных к нормальным условиям, или в молях:

Для водных растворов серной кислоты (за исключением растворов 30% H_2SO_4 при температуре 95° и 40% H_2SO_4 при температуре 80° и выше, в которых параллельно с физическим растворением происходит химическое взаимодействие винилацетилена с кислотой) кривые растворимости в течение 5—10 минут поднимаются круто вверх, а затем остаются параллельными оси абсцисс, что свидетельствует о прекращении растворимости (рис. 2).

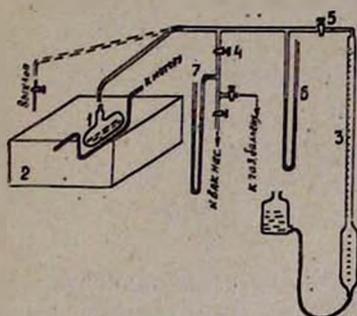


Рис. 1. Прибор для определения растворимости винилацетилена: 1 — реакционный сосуд, 2 — термостат, 3 — газовая бюретка, 4 и 5 — вакуумные краны, 7 и 8 — манометры.

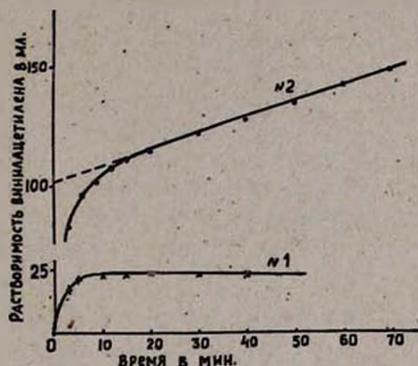


Рис. 2. Кривые скорости растворения винилацетилена при 60°; раствор с кислотностью: 1—25% H_2SO_4 ; 2—25% H_2SO_4 + 1 г Cu_2O .

Для сернокислых растворов закиси меди ход кривой растворимости изменяется (рис. 2). Прямолинейный участок кривой имеет определенный наклон и изображает скорость реакции гидратации винилацетилена. В этом случае величина растворимости определялась экстраполяцией кривой к моменту времени, равному нулю.

Результаты измерений растворимости винилацетилена в зависимости от концентрации серной кислоты при различных температурах и постоянном давлении в системе 680 мм изображены графически на рисунке 3. Величина растворимости дается в *мл*, приведенных к нормальным условиям, на 100 г растворителя — воды.

Как видно из приведенных данных, с повышением температуры на 20° растворимость винилацетилена в воде уменьшается в два раза.

Растворимость винилацетилена в сернокислых растворах уменьшается с увеличением концентрации серной кислоты и с повышением температуры. Эта закономерность наблюдается до определенного предела, выше которого растворимость винилацетилена начинает повышаться за счет побочных химических реакций (окисления и полимеризации) винилацетилена с серной кислотой.

Так, установлено, что винилацетилен вступает в реакцию с 30% H_2SO_4 при температуре 95°, а с 40% H_2SO_4 при более низкой температуре—80°.

Кривые растворимости на рисунке 4 наглядно показывают различный характер поведения винилацетилена в 25 и 30% H_2SO_4 при температуре 95°.

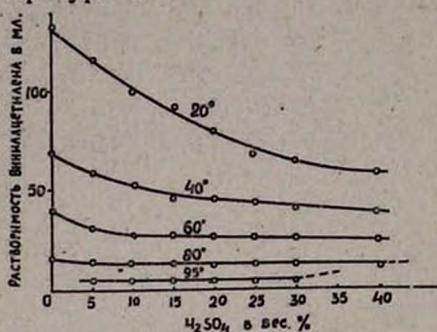


Рис. 3. Растворимость винилацетилена в серной кислоте при постоянном количестве воды (100 г) и общем давлении 680 мм.

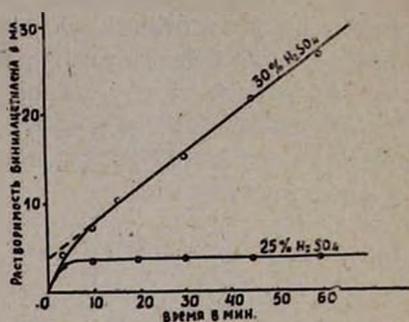


Рис. 4. Кривые скорости растворения винилацетилена в 25 и 30% H_2SO_4 при 95° и общем давлении 680 мм.

Проведенные эксперименты и наблюдения позволили правильно подойти к выбору оптимальной кислотности каталитической системы (24—25%), при которой еще нет химического взаимодействия серной кислоты с винилацетиленом при температуре 95°.

Результаты опытов по растворимости винилацетилена в зависимости от содержания закиси меди в сернокислых растворах в интервале температур от 20 до 95° приведены на рисунках 2 и 5. Анализ экспериментального материала дает право сделать вывод о том, что растворимость винилацетилена увеличивается пропорционально заданному в раствор количеству закиси меди.

Незначительное отклонение от этой закономерности, в пределах 5—10%, в сторону завышения объясняется тем, что параллельно с химическим взаимодействием винилацетилена с одновалентной медью идет дополнительное растворение винилацетилена в образующихся продуктах реакции, которые накапливаются в растворе в течение опыта.

На основании экспериментального материала, приведенного в таблице 1, можно утверждать, что винилацетилен взаимодействует только с ионами одновалентной меди, несмотря на наличие в растворах двухвалентной меди. Как видно из таблицы, растворимость винилацетилена в сернокислых растворах практически не изменяется от добавки сульфата окиси меди, что говорит о том, что сульфат окиси меди не взаимодействует с винилацетиленом.

При замене сульфата окиси меди на эквивалентное количество закиси меди растворимость винилацетилена резко возрастает. Так, при температуре 20° растворимость винилацетилена увеличивается в 3,5 раза, а при температуре 80°—в 8—9 раз, что следует приписать химическому связыванию винилацетилена с одновалентной медью.

Таким образом, мы рассматриваем общую растворимость винилацетилена в сернокислых растворах, содержащих ионы одно- и двухвалентной меди, как сумму растворимостей, состоящую из физической растворимости и растворимости, обусловленной химическим взаимодействием винилацетилена с сернистой закисью меди, которую условно обозначаем термином „связанная“ ($S_{св.}$).

Таблица 1

Влияние ионов одновалентной и двухвалентной меди на растворимость винилацетилена

Состав исходного раствора в молях				Растворимость ВА в мл	
H ₂ O	H ₂ SO ₄	CuSO ₄	Cu ₂ O	20°	80°
5,55				133	16,2
5,55	0,34			69,4	12,5
5,55	0,34	0,014		66,0	12,4
5,55	0,34		0,014	243	104,0

Детализация процесса химического взаимодействия винилацетилена с сернистой закисью меди, а именно: вопрос о том, обусловлено ли оно реакцией комплексообразования, или реакцией, связанной с ионизацией С—Н-связи винилацетилена и образованием винилацетиленидов меди,—будет изучена в дальнейшем.

С теоретической и практической точек зрения представляло интерес определить влияние парциального давления винилацетилена над растворами в процессе его растворимости.

Опыты проводились в статических условиях при температурах 60 и 80° в растворах различного исходного состава, выраженного в молях. Раствор № 1. H₂SO₄—0,34; H₂O—5,55; раствор № 2. H₂SO₄—0,34; H₂O—5,55; Cu₂O—0,0035; раствор № 3. H₂SO₄—0,34; H₂O—5,55; Cu₂O—0,007. Вариация парциального давления осуществлялась путем изменения общего давления в системе при постоянстве упругости паров воды над испытуемым раствором. Зависимость растворимости винилацетилена от его парциального давления изображена графически на рисунках 6—8. На рисунке 8 указанная зависимость изображена в логарифмическом виде.

Анализ экспериментальных данных показывает, что при низких парциальных давлениях в реакцию с винилацетиленом вступает незначительная доля имеющейся в растворе закиси меди и растворимость винилацетилена с некоторым приближением пропорциональна парциальному давлению винилацетилена. Выше некоторого предела (100—150 мм) с винилацетиленом уже связывается почти все имеющееся в растворе количество сульфата закиси меди, дальнейший рост растворимости с повышением давления заметно снижается и зависимость переходит в дробный порядок, равный 0,2 (найденный по углу наклона прямолинейного участка кривой рис. 8).

Следует отметить, что растворимость винилацетилена в водных растворах серной кислоты прямо пропорциональна парциальному давлению винилацетилена над раствором, т. е. подчиняется закону Генри в широком диапазоне изменения давления—от 25 до 900 мм (кр. 1 рис. 6 и 7).

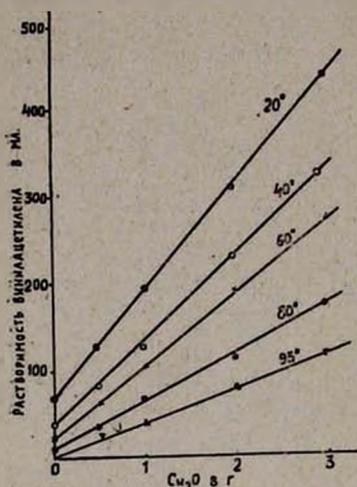


Рис. 5. Растворимость винилацетилена в зависимости от дозировок закиси меди в растворе с кислотностью 25% H_2SO_4 при постоянном (100 г) количестве воды.

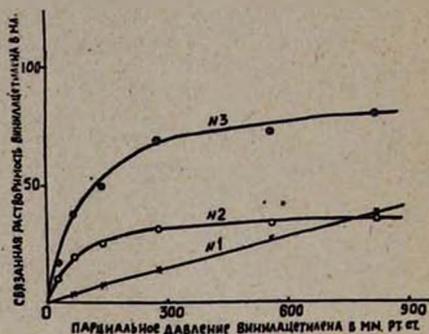


Рис. 6. Растворимость винилацетилена в сернокислых растворах закиси меди в зависимости от его парциального давления при 60°; x — раствор № 1, o — раствор № 2, ● — раствор № 3.

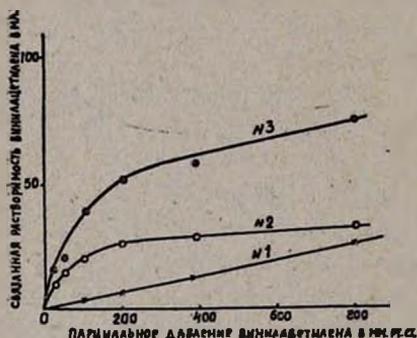


Рис. 7. Растворимость винилацетилена в сернокислых растворах закиси меди в зависимости от его парциального давления при 80°; x — раствор № 1, o — раствор № 2, ● — раствор № 3.

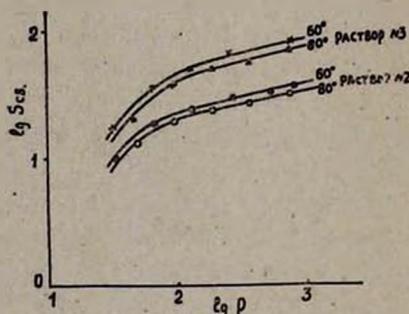


Рис. 8. Зависимость растворимости винилацетилена от его парциального давления в логарифмическом виде.

Таким образом, исследование влияния парциального давления винилацетилена на процесс химического связывания с ионами одновалентной меди привело к практическому выводу о том, что реакцию гидратации винилацетилена в метилвинилкетон целесообразно проводить при атмосферном давлении (в нашем случае 680—690 мм), поскольку дальнейшее повышение общего давления системы повышает растворимость винилацетилена в незначительной степени.

В ы в о д ы

1. Определена растворимость винилацетилена в серноокислых водных растворах в интервале температур от 20 до 95°, причем установлено:

а) растворимость винилацетилена в воде при повышении температуры на 20° уменьшается примерно в два раза.

б) растворимость винилацетилена монотонно уменьшается с увеличением концентрации серной кислоты и с повышением температуры.

в) при 30%-ной концентрации серной кислоты и температуре 95° происходит химическое взаимодействие винилацетилена с серной кислотой, нарушающее механизм гидратации винилацетилена и уменьшающее выход метилвинилкетона.

На основании этого выбрана рабочая кислотность каталитического раствора, не превышающая 25%.

2. Установлено, что растворимость винилацетилена есть линейная функция от концентрации одновалентной меди в серноокислых растворах.

3. Найдена закономерность растворимости винилацетилена в серноокислых растворах закиси меди в зависимости от парциального давления винилацетилена, подчиняющаяся уравнению первого порядка до определенного предела (100—150 мм), выше которого она переходит в дробный порядок.

4. Показано, что оптимальным для производственных установок является проведение процесса гидратации винилацетилена при обычном атмосферном давлении.

Ереванский филиал ВНИИСК

Поступило 12 XII 1963

Ն. Գ. Կարապետյան, Հ. Ս. Թադևոսյան և Ս. Ն. Լյուբիմովա

**ՍԵԹԻԼՎԻՆԻԼԿԵՏՈՆԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ՆՊԱՏԱԿՈՎ
ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՀԻԴՐԱՏԱՑՈՒՄԸ
ՄԻԱՐԺԵՔ ՊՂՆՁԻ ԾԾՄԲԱԹԹՎԱԿԱՆ ԼՈՒՍՈՒՅՅՆԵՐՈՎ**

I. Վիճիլացեաիլենի լուծելիությունը պղնձի ենթօքսիդի ծծմբաթթվական լուծույթներում

Ա մ փ ո փ ու մ

Հաղորդվում են միարժեք պղնձի ծծմբաթթվական լուծույթներում վինիլացետիլենի լուծելիության վերաբերյալ հետազոտության արդյունքները: Աշխատանքը կատարված է հեղուկ ֆազային կատալիզատորով վինիլացետիլենին ջուր միացնելու պրոցեսի օպտիմալ պայմանները ի հայտ բերելու նպատակով:

Որոշված է վինիլացետիլենի լուծելիությունը ծծմբաթթվական ջրային լուծույթներում 20°-ից մինչև 95° ինտերվալում, ընդ որում հաստատված է, որ լուծույթի 30% թթվայնության դեպքում և 95°-ում տեղի է ունենում քիմիական փոխազդեցություն վինիլացետիլենի և ծծմբական թթվի միջև,

որի հիման վրա և ընտրված է կատալիտիկ լուծույթի աշխատանքային թթվայնությունը ոչ բարձր 25⁰/₀-ից:

Ցուլց է տրված, որ վինիլացետիլենի լուծելիությունը միարժեք պղնձի ծծմբաթթվական լուծույթներում պայմանավորված է նրա փոխադրեցություն միարժեք պղնձի իոնների հետ և հանդիսանում է գծային ֆունկցիա լուծույթում եղած միարժեք պղնձի կոնցենտրացիայից:

Որոշված է վինիլացետիլենի պարզիալ ճնշման ազդեցությունը նրա լուծելիության վրա նշված լուծույթներում 60° և 80° և ստացված արդյունքների հիման վրա առաջարկվում է հիդրատացման պրոցեսը կատարել միևնույն պայմաններում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. Niswland, J. Am. Chem. Soc. **53**, 4197 (1931).
2. Патент США 1896161, 1933 [С. А. **27**, 2458 (1933)].
3. Патент США 1967225, 1934 [С. А. **28**, 5834 (1934)].
4. Н. Козлов, К. Крячко, Авт. свид. СССР 42075, 1935 [С. А. **30**, 8248 (1936)].
5. А. И. Чурбаков, В. Н. Рязанцев, ЖПХ **13**, 1464 (1940).
6. Х. А. Григорян, А. Л. Панфилов, В. И. Исагуляц, ДАН АрмССР **35**, 33 (1962).
7. Брит. патент 508080, 1939 [С. А. **34**, 453 (1940)]; Патент США 2265177, 1942 [С. А. **38**, 1620 (1942)].
8. Франц. патент 811215, 1937 [С. А. **31**, 8548 (1937)]; Патент США 2146282, 1939 [С. А. **33**, 3397 (1939)]; Брит. патент 503623, 1939 [С. А. **33**, 7435 (1939)]; Патент США 2196452, 1940 [С. А. **34**, 5569 (1940)]; А. А. Петров, ЖОХ **11**, 309 (1941); Патент ФРГ 840546, 1952 [С. А. **47**, 1739 (1953)].
9. Ю. А. Горин, Л. П. Богданова, ЖОХ **28**, 657 (1958).
10. Патент США 2005295, 1935 [С. А. **28**, 5203 (1935)]; Герм. патент 745032, 1943 [С. А. **40**, 490 (1946)]; Патент США 2404817, 1946 [С. А. **40**, 5958 (1946)]; Н. Г. Карапетян, И. С. Бошняков, Х. С. Хайкина, Г. М. Мкрян, С. Г. Атоян, Авт. свид. СССР 20023, 1959.
11. М. И. Коган, Р. В. Федорова, О. Д. Белова, Авт. свид. СССР 137500, 1961 [РЖХ **16**, 11 (1962)].
12. Н. Г. Карапетян, А. С. Тарханян, А. Н. Любимова, Н. С. Лебедев, Ю. Г. Амирзаян, Авт. свид. СССР 22841, 1961.
13. Руководство по препаративной неорганической химии. ИЛ, Москва, 1956, 470.
14. О. Н. Темкин, Э. Д. Герман, Р. М. Флид, Металл. и хим. пром. Казахстана **2**, 62 (1960).
15. М. Латимер, Окислительное состояние элементов и их потенциалы в водных растворах. ИЛ, Москва, 1954; Н. И. Милютин, ЖПХ **34**, 848 (1961).
16. И. М. Кольтоф, Р. Белчер, В. А. Стеггер, Дж. Матсуяма, Объемный анализ **3**. ГНТИХЛ, Москва, 1961, 214.
17. Е. В. Алексеевский, Р. К. Гольц, А. П. Мусакин, Количественный анализ. Госхимиздат, Москва, 1955, 415, 423.
18. L. V. Simpson, F. P. Lowell, J. Chem. and Eng. Data **7**, 4, 498 (1962) [см. Экспресс-информацию Химия и переработка нефти **18**, реф. 123 (1963)].
19. А. С. Тарханян, Канд. диссертация. ЛГУ, 1953.