

## ПАРОФАЗНОЕ ПОЛУЧЕНИЕ КРОТОНОВОГО АЛЬДЕГИДА

М. С. ЕГИКЯН и А. Е. АКОПЯН

Государственный научно-исследовательский и проектный институт  
полимерных клеев им. Э. Л. Тер-Газаряна

Поступило 1 VIII 1966

Показана возможность получения кротонowego альдегида из ацетальдегида при высоких температурах в присутствии твердых катализаторов—фосфатов цинка и кадмия, позволяющих совместить процессы альдолизации ацетальдегида и кротонизации полученного при этом альдоля.

Изучено влияние температуры реакции и скорости подачи ацетальдегида на выход кротонowego альдегида. Показано, что в случае цинкфосфатного катализатора оптимальными условиями являются температура 450° и скорость подачи 0,6 л/л кат. час, а в случае кадмийфосфатного — 400° и 0,7 л/л кат. час.

В полученных катализатах установлено наличие побочных продуктов реакции—уксусной кислоты, этилового спирта, этилацетата, ацетона.

Рис. 1, табл. 2; библиограф. ссылок 6.

В последнее время наблюдается расширение областей применения кротонowego альдегида. Если раньше он считался нежелательным продуктом, образующимся при различных синтезах, то теперь кротонвый альдегид является одним из важных химических соединений и широко используется как исходный материал в ряде синтезов органической технологии и в процессах полимеризации и сополимеризации [1].

Большие количества кротонowego альдегида применяются для получения масляного альдегида, используемого для получения 2-этилгексанола и применяемого в производствах поливинилбутираля и масляной кислоты.

В промышленности кротонвый альдегид получается из ацетальдегида через его альдольную конденсацию с последующей дегидратацией альдоля [2]. Этот способ имеет ряд недостатков, вызванных применением больших объемов водных растворов щелочи и кислоты, затрудняющих процесс выделения чистого кротонowego альдегида, периодичностью и двухстадийностью процесса.

Кротонвый альдегид может быть получен также из паральдегида в присутствии концентрированной серной кислоты с выходом 43% [3]. В весьма незначительных количествах в качестве побочного продукта (при синтезе бутадиена на катализаторе Лебедева) кротонвый альдегид образуется из уксусного альдегида в одну стадию в паровой фазе при повышенных температурах [4]. Известны также способы его получения из углеводов, которые пока не нашли промышленного применения [5].

Проведенные нами работы показали возможность совмещения альдольной конденсации ацетальдегида и кротонизации полученного альдоля при осуществлении процесса в присутствии твердых катализаторов, например, фосфатов цинка и кадмия [6].

### Экспериментальная часть

Опыты по изысканию подходящих катализаторов и установлению некоторых закономерностей процессов альдолизации и кротонизации проводились на лабораторной установке, принципиальная схема которой представлена на рисунке.

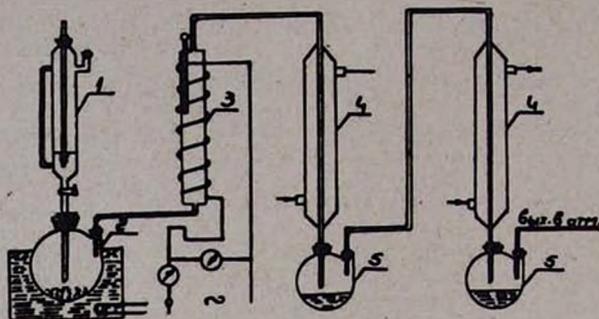


Рис.

Ацетальдегид, подача которого замерялась специально приспособленной бюреткой 1, подавался в испаритель 2, откуда он в виде паров поступал в реактор 3.

Реактор представлял собой кварцевую трубку длиной 750 мм, внутренний диаметр 27 мм, обогрев наружный, электрический. Температура замерялась термопарой типа ТПП-4 и записывалась регистрирующим прибором ЭПД-32. Регулирование температуры велось автоматически. Высота слоя катализатора в реакторе составляла 500 мм, вес его 175 г, объем—280 см<sup>3</sup>.

Пары ацетальдегида, проходя через нагретый слой катализатора, подвергались контактированию, а продукты реакции конденсировались в холодильниках 4 и собирались в приемниках 5.

Фосфатные катализаторы цинка и кадмия готовились путем замещения нанесенных на активированный уголь соответствующих ацетатов. Первоначально сухой зернистый активированный уголь марки АГ-3 (размером частиц 1,5—2 мм) пропитывался раствором ацетата цинка так, чтобы в общей массе содержание ацетата цинка составляло 30%. С этой целью рассчитанное количество его растворялось в горячей воде для получения 30—40%-ного водного раствора. Активированный уголь и цинкацетатный раствор в отдельности нагревались до 80—90° и в противне тщательно перемешивались. Полученная масса помещалась в сушильный шкаф и высушивалась при 120—150° до постоянного веса. Уголь с нанесенным на него ацетатом цинка пропитывался ортофосфорной кислотой, необходимое количество которой рассчитывалось по реакции. Кислота сначала разбавлялась водой до объема, достаточного для полного смачивания угля с нанесенным ацетатом цинка. Раствор и масса тщательно перемешивались и полученный катализатор сушился в течение 2—3 часов при температуре 150°, при которой удалялась также выделившаяся при реакции уксусная кислота.

Кадмийфосфатный катализатор приготовлялся описанным методом, только при расчетах учитывалось, что ацетат кадмия образует кристаллогидрат, содержащий две молекулы воды.

Использование изготовленных катализаторов в реакциях альдолизации ацетальдегида и кротонизации альдоля приводило к получению конденсата, представляющего собой подвижную жидкость светло-желтого цвета. При работе со свежим катализатором в начале процесса конденсат обычно расслаивался с выделением нижнего, водного слоя. Учитывая это обстоятельство, первые порции конденсата, полученные в течение 1—2 часов после начала опыта на свежем катализаторе, отбрасывались. Для исследования конденсат собирался в течение 4—8 часов. Обычно на одном и том же катализаторе опыты проводились не менее 3 месяцев.

Полученный конденсат анализировался на лабораторном хроматографе типа ХЛ-4. В качестве неподвижной жидкой фазы использовалась смесь диоктилсебацата (91%) и себаценовой кислоты (9%), нанесенная на твердый носитель — пензенский диатомитовый кирпич, М-300, фракции 0,2—0,3 мм. Содержание жидкой фазы составляло 28% от носителя. Температура определения 120—125°, ток детектора 130—140 мА, скорость газа-носителя—водорода 3—4 л/час.

Первая серия опытов на описанной лабораторной установке посвящалась изучению влияния температуры процесса на выход кротонового альдегида. Продолжительность отдельных опытов составляла 4—8 часов, скорости подачи ацетальдегида 0,25 л/л кат. час. Температура изменялась в пределах 200—500°. В каждом опыте определялось содержание кротонового альдегида в конденсате. Результаты экспериментов представлены в таблице 1.

Как видим, с повышением температуры от 200 до 450° содержание кротонового альдегида в конденсате растет и достигает максимума при 450° в случае цинкфосфатного катализатора и при 400° — в случае кадмийфосфатного.

Из приведенных данных видно, что повышение температуры приводит, хотя и не очень закономерно, к росту суммы побочных продуктов реакции, причем в случае применения фосфата цинка этот рост более значителен, чем при применении фосфата кадмия.

Хроматографический анализ конденсата показал наличие в продуктах реакции этилового спирта, этилацетата и ацетона.

Изучена также зависимость процесса от скорости подачи ацетальдегида. Опыты проводились в описанных выше условиях при постоянной температуре 400°, а скорость подачи ацетальдегида варьировалась в пределах от 0,2 до 0,8 л/л кат. час. Результаты опытов приведены в таблице 2.

Как видно из приведенных данных, содержание кротонового альдегида в конденсате возрастает с повышением скорости подачи ацетальдегида. Так, например, в случае кадмийфосфатного катализа-

Таблица 1

Содержание кротонового альдегида в конденсате  
в зависимости от температуры реакции

Температура, °С	Время контактирования, сек.	Кротоновый альдегид, %	Ацетальдегид, %	Уксусная кислота, %	Сумма остальных продуктов, %
<b>Катализатор — фосфат цинка</b>					
200	13,10	6,93	89,68	0,51	2,88
250	11,80	7,01	77,51	0,92	14,56
300	10,80	10,08	77,55	0,43	11,94
370	9,63	13,01	83,08	0,38	3,53
400	9,21	18,15	69,94	1,37	10,54
450	8,56	21,24	63,53	1,24	13,99
470	8,34	19,79	67,37	1,48	11,36
500	8,02	13,22	55,89	7,04	23,85
<b>Катализатор — фосфат кадмия</b>					
200	13,10	1,85	95,50	следы	2,65
250	11,80	4,17	84,94	8,93	1,96
300	10,80	7,15	88,58	0,81	3,46
350	9,53	14,10	63,50	16,1	6,30
370	9,63	15,60	74,79	0,62	8,99
400	9,21	18,87	65,31	2,28	13,54
470	8,34	15,20	69,70	7,58	7,52
500	8,02	11,25	59,00	15,95	13,80

Таблица 2

Содержание кротонового альдегида в конденсате  
в зависимости от скорости подачи ацетальдегида

Скорость подачи ацетальдегида, л/л кат. час	Время контактирования, сек.	Кротоновый альдегид, %	Ацетальдегид, %	Уксусная кислота, %	Сумма остальных продуктов, %
<b>Катализатор — фосфат цинка</b>					
0,20	12,12	5,25	91,4	1,58	1,77
0,30	8,10	8,32	87,9	1,65	2,13
0,35	6,90	10,24	85,5	1,86	2,40
0,40	6,06	9,97	86,7	1,38	1,95
0,45	5,37	14,50	75,0	6,35	4,15
0,60	4,03	19,85	72,7	3,05	4,40
0,80	3,04	15,70	76,0	3,91	4,39
<b>Катализатор — фосфат кадмия</b>					
0,20	12,12	18,70	55,6	11,15	14,55
0,30	8,10	26,17	36,2	22,43	15,20
0,35	6,90	24,63	61,8	5,97	7,60
0,40	6,06	26,70	55,0	11,12	7,18
0,70	3,46	29,10	59,3	3,35	8,25
0,80	3,04	26,55	54,5	7,74	10,21

тора содержание кротонового альдегида повышается от 18,7 до 29,10% при увеличении скорости подачи от 0,2 до 0,7 л/л кат. час. Дальнейшее повышение скорости подачи ацетальдегида приводит к уменьшению содержания кротонового альдегида.

В случае цинкфосфатного катализатора максимальное содержание кротонового альдегида в конденсате (19,85%) достигается при скорости подачи 0,6 л/л кат. час. В этих условиях содержание побочных продуктов в конденсате мало изменяется, но при кадмийфосфатном катализаторе их концентрации в 2—3 раза превышают содержание побочных продуктов в случае цинкфосфатного катализатора. Так, при максимальных значениях содержания кротонового альдегида в конденсате концентрация побочных продуктов в I случае составляет 8,25%, а во II — 3,05%.

### ԿՐՈՏՈՆԱԼԵԻՆ ԱԼԴԵԶԻԴԻ ՍՏԱՅՈՒՄԸ ԳՈՂՈՐՇԻ ՖԱԶՈՒՄ

Մ. Ս. ԵՂԻԿՅԱՆ ԵՎ Հ. Ե. ՀԱԿՈՔՅԱՆ

Ս. մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է պինդ կատալիզատորների ներկայությամբ ացետալդեհիդից կրոտոնային ալդեհիդի ստացման պրոցեսը: Յուլյց է տրված, որ ակտիվացած ածխի վրա նստեցրած ցինկի և կադմիումի ֆոսֆատները ակտիվ կատալիզատորներ են և հնարավորություն են տալիս ացետալդեհիդի ալդոլացումը և ստացված ալդոլի կրոտոնացումը համատեղել մեկ պրոցեսում, բավարարել ստանալ կրոտոնային ալդեհիդ:

Ուսումնասիրված է կրոտոնային ալդեհիդի ելքի կախվածությունը կիրառվող կատալիզատորի բնույթից, պրոցեսի ջերմաստիճանից և կոնտակտի ժամանակից: Յուլյց է տրված, որ ուսումնասիրված կատալիզատորի դեպքում պրոցեսի օպտիմալ ջերմաստիճանը 400—450° է, իսկ ացետալդեհիդի ծավալային արագությունը՝ 0,6—0,7 լ/լ կատ. ժամ: Ուսումնասիրված պայմաններում առաջանում են նաև էթիլ սպիրտ, ացետոն, քացախաթթու և էթիլացետալ:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. M. Church, P. Bitha, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., 2, 61 (1963).
2. J. A. Muller, Bull. Soc. Chim. (3), 6. 796 (1891). М. Я. Казан, Г. Д. Любарский, С. Ф. Федорова, ЖПХ, 7, 134 (1924).
3. M. Delepine, Ann. chim., (8), 16, 136 (1909).
4. Ю. А. Горин, ЖОХ, 16. 1089 (1946); Ю. А. Горин, Г. А. Сергичева, ЖОХ, 26, 2444 (1956).
5. Ю. А. Горин, А. Н. Троицкий, авт. свид. СССР № 138607, 8.06.1961; бюлл. изобр. № 11 (1961).
6. А. Е. Акоюн, М. С. Егикян, Л. А. Дасян, О. С. Эгикян, авт. свид. СССР № 186422, 27.Х.1966 г.; бюлл. изобр. № 9 (1966)