ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIX, № 7, 1976

УДК 542.91:547.385.1:541.183.12

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИОНООБМЕННОЙ СМОЛЫ АВ-17×8 В ПРОЦЕССЕ ЭТИНИЛИРОВАНИЯ КЕТОНОВ В СРЕДЕ ЖИДКОГО АММИАКА

М. А. ДЖРАГАЦПАНЯН, Л. А. УСТЫНЮК и Н. Ф. КОНОНОВ

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Москва

Поступило 17 VII 1975

Исследованы устойчивость анионита АВ-17 в жидком аммиаке в присутствии компонентов реакции этинилирования, степень изменения активности смолы в процессе эксплуатации, возможные побочные реакции в присутствии аммиака. Обсуждены возможные варианты обезвоживания анионита.

Рис. 2, табл. 2, библ. ссылок 7.

Ранее [1] нами сообщалось об этинилировании кетонов в присутствии ОН-формы сильно основного анионита АВ-17×8 в жидком аммиаке. Было установлено, что выходы третичных ацетиленовых спиртов существенно зависят от характера предварительной подготовки ионообменной смолы [2]. Хотя химическая и термическая устойчивость АВ-17 в различных органических средах изучены достаточно подробно [3, 4], сведения об устойчивости этого анионита в среде жидкого аммиака и о влиянии на этинилирование таких специфических свойств анионитов как пористость, полная и статическая обменная емкость и другие в литературе практически отсутствуют.

Целью настоящей работы является изучение устойчивости АВ-17×8 в жидком аммиаке в присутствии компонентов реакции этинилирования, степени изменения активности смолы в процессе эксплуатации, роли аммиака в протекании побочных реакций, а также установление надежного способа подготовки анионита для использования его в качестве катализатора.

## Экспериментальная часть

Использован отечественный микропористый анионит АВ-17×8 в ОН-форме, исходная полная обменная емкость (ПОЕ) 2 *мг-экв/г* набухшей смолы, удельный объем 1,48 *см*$^3$*/г*, влагоемкость 100%, относительная набухаемость 65%. Опыты проводились в пробирочном автоклаве емкостью 50—100 *см*$^3$, снабженном приспособлением для загрузки кетона, аммиака, ацетилена и для отбора проб (рис. 1). ПОЕ определяли по методике [5], другие характеристики — по стандартным методикам [6]. Анализ катализата проводили методом ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8

с пламенно-ионизационным детектором, колонка — трубка из нержавеющей стали внутренним диаметром 4 *мм* и длиной 1 *м*, заполненная силанизированным хроматоном NAW зернением 60—80 *меш*, неподвижная фаза — неопентилгликольсукцинат, 5 вес. %. Температура термостата 100—150°, температура испарителя 200—250°. Скорости подачи азота, воздуха и водорода 30, 300 и 30 *мл/мин*, соответственно. Продолжительность анализа 10—15 мин.

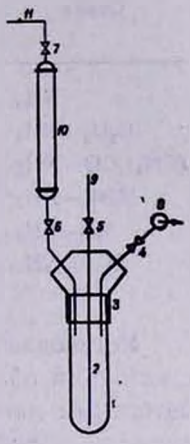


Рис. 1. Схема автоклава для проведения опытов: 1 — корпус автоклава; 2 — капилляр загрузки аммиака и ацетилена; 3 — головка уплотнения; 4—7 — вентили тонкой регулировки; 8 — манометр; 9 — линия загрузки аммиака, ацетилена и для отбора проб реакционной массы; 10 — дозатор кетона; 11 — линия азота.

## Обсуждение результатов

На примере ацетона и метилгептенона нами установлено, что в присутствии жидкого аммиака процессы конденсации кетонов сильно заторможены. По данным ГЖХ, содержание диацетонового спирта и окиси мезитила в катализате при выдерживании смеси аммиака и ацетона при 40° в течение 10 суток не превышает 3%, тогда как в «глухом» опыте содержание каждого из соединений возрастает до 7%. Шабуровым с сотр. [5] показано, что при нагревании ацетона с АВ-17 при 75—100° в течение 1—10 суток имеют место конденсация и дегидратация с образованием диацетонового спирта, окиси мезитила, изофорона и более высокомолекулярных продуктов уплотнения ацетона, причем общие потери ПОЕ составляют 5—25%. Метилгептенон заметно устойчивее к воздействию анионита и даже при длительном контакте с АВ-17 в катализате не обнаружено следов продуктов уплотнения.

Известно, что третичные ацетиленовые спирты при нагревании со щелочами претерпевают распад по схеме обратной реакции Фаворского с образованием исходного кетона и ацетилена [7], однако при нагревании диметилэтинилкарбинола (ДЭК) или дегидролиналоола (ДГЛ) в присутствии АВ-17 в течение 4 час. при 60° такой распад протекает лишь в незначительной степени.

При выдерживании АВ-17×8 в среде жидкого аммиака с различными компонентами реакции этинилирования при 20—40° падение ПОЕ анионита через 15 суток составило 18—20% (табл. 1), а при нагревании

анионита с жидким аммиаком в течение 24 час. при 60 и 80° ПОЕ снизилась соответственно на 12 и 18%.

*Таблица 1*

Изменение ПОЕ анионита АВ-17×8 при выдерживании его в среде жидкого аммиака и его смесей с компонентами реакции этинилирования при 20°С. Исходная ПОЕ анионита 2 *мг-экв/г* наб. смолы

| Среда | ПОЕ, *мг-экв/г* наб. смолы. Продолжительность выдерживания, сутки | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
| $NH_3$ | 1,95 | 1,91 | 1,78 | 1,80 | 1,80 | 1,78 | 1,75 | 1,75 | 1,73 | 1,70 |
| $C_2H_2$—$NH_3$ | 1,95 | 1,92 | 1,86 | 1,80 | 1,75 | 1,74 | 1,75 | 1,70 | 1,68 | 1,65 |
| $(CH_3)_2CO$—$NH_3$ | 1,95 | 1,92 | 1,83 | 1,83 | 1,79 | 1,77 | 1,75 | 1,74 | 1,74 | 1,73 |
| ДЭК—$NH_3$ | 1,97 | 1,91 | 1,87 | 1,84 | 1,85 | 1,83 | 1,80 | 1,75 | 1,73 | 1,70 |
| МГ—$NH_3$ | 1,95 | 1,96 | 1,90 | 1,85 | 1,80 | 1,80 | 1,75 | 1,75 | 1,73 | 1,71 |
| ДГЛ—$NH_3$ | 1,97 | 1,92 | 1,90 | 1,87 | 1,83 | 1,80 | 1,75 | 1,73 | 1,73 | 1,70 |

Установлено, что каталитической активностью в реакции ацетилена с кетонами обладает лишь тщательно обезвоженный анионит; согласно патентным данным [2], содержание остаточной влаги в ионообменной смоле не должно превышать 0,2%, однако, по нашим наблюдениям, эта цифра несколько занижена и достаточно хорошие результаты достигаются на анионитах с остаточной влажностью до 1%. Судя по литературным данным [3, 4], удаление воды из ионита всегда приводит к потере ПОЕ. Для выбора наилучшего режима обезвоживания находящегося в состоянии осмотического равновесия с водой анионита АВ-17 мы проверили три способа.

1. Смолу отжимали между листами фильтровальной бумаги в сухой камере в атмосфере азота, выдерживали 24 часа в абс. метаноле, промывали 3—4 раза аммиаком и выдерживали в нем еще 24 часа при 20°.

2. Воздушно-сухую смолу выдерживали над $P_2O_5$ в вакууме при 20, 60° до достижения постоянного веса.

3. Воздушно-сухой анионит обезвоживали путем азеотропной отгонки воды с пентаном, гексаном, гептаном, бензолом или толуолом.

Судя по результатам этинилирования ацетона и метилгептенона, лучшей каталитической активностью обладают образцы смолы, приготовленные по способам 2 и 3. Высушенный над $P_2O_5$ анионит при увлажнении поглощает 90—92% воды от веса смолы, а его ПОЕ снижается на 15—20%. Как видно из результатов, представленных на рис. 2 и в табл. 2, падение ПОЕ в процессе обезвоживания смолы путем азеотропной отгонки воды минимально при использовании пентана, однако удобнее применять для этой цели бензол. Анионит удерживает в матрице следы растворителя, которые трудно удалить даже при вакуумировании над парафином, однако они не оказывают влияния на протекание реакции этинилирования. Приготовленный таким способом анионит удобно хранить под слоем сухого бензола.

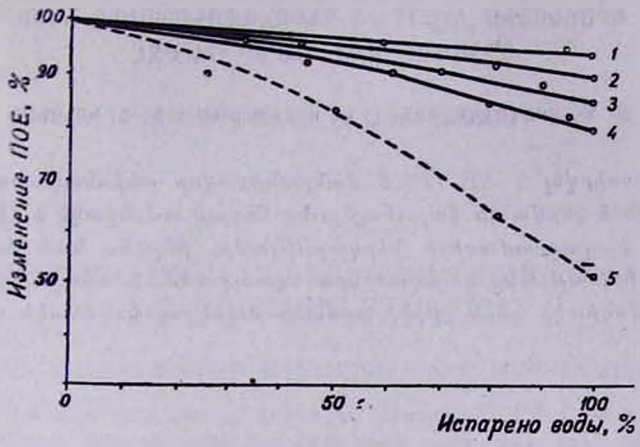


Рис. 2. Изменение ПОЕ АВ-17×8 в зависимости от режима осушки и количества удаленной воды: 1, 2 — азеотропная отгонка воды с пентаном и бензолом; 3, 4 — обезвоживание над $P_2O_5$ при 20 и 60° и 2—3 *мм* рт. ст.; 5 — азеотропная отгонка воды с толуолом.

*Таблица 2*

Режим и баланс обезвоживания смолы АВ-17×8

| Навеска анионита, *г* наб. смолы | Режим обезвоживания | | Время, *час* | Кол-во осуш. смолы | К-во удаленной воды |
|---|---|---|---|---|---|
| | осушитель | температура, °С | | | |
| 19,73 | $P_2O_5$/2—3 *мм* рт. ст. | 20 | 12 | 13,54 | 6,19 |
| | | | 18 | 10,75 | 8,98 |
| | | | 24 | 9,77 | 9,96 |
| 30,53 | | | 8 | 26,38 | 4,15 |
| | | | 14 | 23,68 | 6,85 |
| | | | 20 | 21,08 | 9,45 |
| | | | 25 | 17,83 | 12,70 |
| | | | 30 | 15,13 | 15,40 |
| 8,31 | | 60 | 6 | 6,73 | 1,58 |
| | | | 9 | 5,62 | 2,69 |
| | | | 14 | 4,15 | 4,16 |
| 5,00 | Бензол | 80 | 2,5 | 3,50 | 2,50 |
| 20,50 | | | 2 | 14,23 | 10,35 |
| 16,15 | Толуол | 110 | 0,3 | 12,30 | 4,20 |
| | | | 0,6 | 8,80 | 7,70 |
| | | | 1 | 8,70 | 7,80 |
| 14,23 | Пентан | 36 | 28 | 7,20 | 7,05 |

Минимальная ПОЕ анионита, еще обладающего достаточно высокой каталитической активностью, составляет 1,5 *мг-экв/г* набухшей смолы. На примере ацетона и метилгептенона показано, что этинилирование идет достаточно селективно с конверсией 90% при 30—40° за 30—60 мин.

## ՀԵՂՈՒԿ ԱՄՈՆԻԱԿԻ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ՏԱՐՎՈՂ ԷԹԻՆԻԼԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍՈՒՄ AB-17×8 ԱՆԻՈՆԱՓՈԽԱՆԱԿԻՉ ԽԵԺԻ ՕԳՏԱԳՈՐԾՄԱՆ ՀԱՐՑԻ ՇՈՒՐՋԸ

Մ. Ա. ՋՐԱՂԱՑՊԱՆՅԱՆ, Լ. Ա. ՈՒՍՏԻՆՅՈՒԿ և Ն. Ֆ. ԿՈՆՈՆՈՎ

*Ուսումնասիրվել է AB-17×8 մանրանցքավոր անիոնափոխանակիչ խեժի քիմիական և ջերմային կայունությունը հեղուկ ամոնիակի և էթինիլացման ռեակցիայի բաղադրամասերի ներկայությամբ, ինչպես նաև խեժի ակտիվության փոփոխությունը կախված նրա օգտագործման տևողությունից։ Յույց է տրված ամոնիակի դերն էթինիլացմանն ուղեկցող կողմնակի ռեակցիաներում։*

## ON THE USE OF THE ION EXCHANGE RESIN AB-17×8 IN ETHYNYLATION OF KETONES IN LIQUID AMMONIA

M. A. JRAGHATSPANIAN, L. A. USTINYUK and N. F. KONONOV

The thermal and chemical stability of the microporous ion-exchange resin AB-17×8 in liquid ammonia and in the presence of the ethynylation reaction mixture were investigated. The change in the ion-exchange resin activity and the influence of ammonia upon the formation of by-products in the ethynylaiton of ketones were also discussed.

A method for the preparation and use of the AB-17×8 ion-exchange resin as a catalyst in the above reaction was suggested.

### ЛИТЕРАТУРА

1. *Л. А. Устинюк, С. А. Акимов, Б. П. Гусев, Н. Ф. Кононов, В. Ф. Кучеров,* Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 2347.
2. *H. Pasedach, K. Bitter, D. Francke, W. Hoffman,* Фирма BASF, Пат. ФРГ № 2018971 (1971), [C. A., № 5, 24211r (1972)].
3. *П. Е. Тулупов, Н. Г. Полянский,* Усп. хим., 42, 1651 (1973).
4. *Н. Г. Полянский,* Катализ ионитами, Изд. «Химия», М., 1973, стр. 69.
5. *Н. Г. Полянский, М. А. Шабуров,* ЖАХ, 18, 304 (1963).
6. ГОСТ, Смолы ионообменные, аниониты, 13504—68.
7. *И. Л. Котляревский,* Сб. «Реакции ацетиленовых соединений», Изд. «Наука», Сибирск. отд., Новосибирск, 1967, стр. 5—170.