

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.91:547.385.1:541.183.12

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭТИНИЛИРОВАНИЯ АЦЕТОНА
В СРЕДЕ ЖИДКОГО АММИАКА В ПРИСУТСТВИИ
АНИОНИТА АВ-17

М. А. ДЖРАГАЦПАНЯН, Л. А. УСТЫНЮК, А. Г. ПОГОРЕЛОВ,
Т. В. ЯНЧЕВСКАЯ и Н. Ф. КОНОНОВ

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

Поступило 15 III 1976

Изучено влияние различных факторов на протекание процесса этинилирования ацетона в среде жидкого аммиака в присутствии ОН-формы АВ-17.

Экспериментальные данные обработаны на ЭВМ БЭСМ-6 и выведено регрессионное уравнение. Получены оптимальные области варьирования независимых переменных для получения конверсии ацетона в диметилэтинилкарбидола не менее 85%.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 7.

Среди различных модификаций конденсации ацетиленов с карбонильными соединениями следует особо выделить проведение процесса в присутствии ионообменных смол сильноосновного характера [1, 2], в среде жидкого аммиака под давлением, выгодно отличающейся тем, что при выделении целевых продуктов отпадает необходимость в нейтрализации щелочного катализатора. Кроме того, анионит может быть использован в течение длительного времени без регенерации, а переход от лабораторных экспериментов к опытно-промышленным установкам не вызывает особых трудностей даже при 1000-кратном увеличении масштаба [3, 6].

В продолжение предыдущих исследований [4, 5] в настоящей работе изучено влияние основных условий (температура, время контакта, мольное соотношение компонентов) на конверсию ацетона в диметилэтинилкарбидола (ДЭК) в среде жидкого аммиака в присутствии обезвоженной ОН-формы анионита АВ-17 на установке непрерывного действия.

Экспериментальная часть

Анализ реакционной смеси проводился методом ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8МД (детектор по теплопроводности, колонка, трубка из нержавеющей стали длиной 1 м и внутренним диаметром 4 мм, заполненная силанизированным хроматоном N зернением 0,20—0,25 мм). Не-

подвижная фаза—апиэзон L, 15 вес. %, газ-носитель—гелий, расход газаносителя 40 мл/мин. Продолжительность анализа при 100° 5—10 мин.

Температура (X_1) варьировалась от 20 до 50°, время контакта (X_2) от 5 до 40 мин., мольное соотношение аммиак: ацетилен (X_3) от 3:1 до 8:1 и ацетилен:ацетон (X_4) от 1:1 до 3:1, выходной параметр V — конверсия ацетона в ДЭК в %. Опыты проводились в соответствии с требованиями плана типа B_4 для четырех переменных модели второго порядка, близкого по своим свойствам к D-оптимальному, но обладающего рядом преимуществ перед известным рототабельным планом [6] (табл. 1). На основании этих данных с помощью ЭВМ БЭСМ-6 было выведено регрессионное уравнение, адекватно описывающее процесс в исследованной области варьирования переменных ($\sigma_{\text{ост}}=4$) и имеющее следующий вид:

$$Y = 88,146 + 3,352x_1 + 19,134x_2 + 2,487x_3 + 8,9x_4 + \\ + 1,854x_1^2 - 1,311x_1x_2 - 0,323x_1x_3 + 0,283x_1x_4 - 14,296x_2^2 + \\ + 0,813x_2x_3 - 3,018x_2x_4 + 0,629x_3^2 - 1,111x_3x_4 - 8,446x_4^2$$

Достоверность расчетных данных подтверждена результатами ряда внеплановых опытов (табл. 2).

Таблица 1

План проведения экспериментов и полученные результаты

$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{мин}$	Соотношение $\text{NH}_3 : \text{C}_2\text{H}_2$	Соотношение $\text{C}_2\text{H}_2 : \text{ацетон}$	$Y, \%$
X_1	X_2	X_3	X_4	
50	40	8:1	3:1	94,72
50	40	8:1	1:1	89,00
50	40	3:1	3:1	94,20
50	40	3:1	1:1	80,25
50	5	8:1	3:1	70,20
50	5	8:1	1:1	41,75
50	5	3:1	3:1	62,20
50	5	3:1	1:1	39,65
20	40	8:1	3:1	91,69
20	40	8:1	1:1	87,80
20	40	3:1	3:1	90,50
20	40	3:1	1:1	69,80
20	5	8:1	3:1	55,70
20	5	8:1	1:1	34,20
20	5	3:1	3:1	52,30
20	5	3:1	1:1	32,25
50	22,5	5,5:1	2:1	91,30
20	22,5	5,5:1	2:1	88,70
35	40	5,5:1	2:1	91,20
35	5	5,5:1	2:1	56,50
35	22,5	8:1	2:1	89,20
35	22,5	3:1	2:1	88,35
35	22,5	5,5:1	3:1	91,40
35	22,5	5,5:1	1:1	68,00

Таблица 2

Результаты внеплановых экспериментов

$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{мин}$	Соотношение $\text{NH}_3 : \text{C}_2\text{H}_2$	Соотношение $\text{C}_2\text{H}_2 : \text{ацетон}$	$Y, \%$
35	40	8:1	3:1	93,10
35	40	8:1	1:1	88,60
35	40	3:1	3:1	92,40
35	40	3:1	1:1	75,60
20	40	5,5:1	2:1	88,60
50	40	5,5:1	2:1	93,20
35	22,5	5,5:1	2:1	89,50
20	22,5	8:1	2:1	87,30
50	22,5	8:1	2:1	91,70
20	22,5	3:1	2:1	86,30
50	22,5	3:1	2:1	89,10
20	22,5	5,5:1	3:1	89,20
50	22,5	5,5:1	3:1	93,50
20	22,5	5,5:1	1:1	64,70
50	22,5	5,5:1	1:1	71,70
20	5	5,5:1	2:1	51,20
50	5	5,5:1	2:1	59,30
35	5	3:1	1:1	35,60
35	5	3:1	3:1	55,20
35	5	8:1	1:1	38,20
35	5	8:1	3:1	62,30

Для интерпретации полученных зависимостей был использован метод построения двумерных «разрезов» исследованной области экспериментирования с достаточно мелкими шагами по каждому фактору. Эти «разрезы» представляют собой семейство кривых, изображающих изолинии конверсии ацетона в ДЭК с выбранными уровнями в 30, 35, 40, ... 85, 90, 95, 98% в координатах X_1 — X_2 . Расчет и построение графиков выполнены на ЭВМ БЭСМ-6. Получено 25 таких «разрезов», из которых в статье приведены и подробно обсуждаются лишь 4 угловых (рис.).

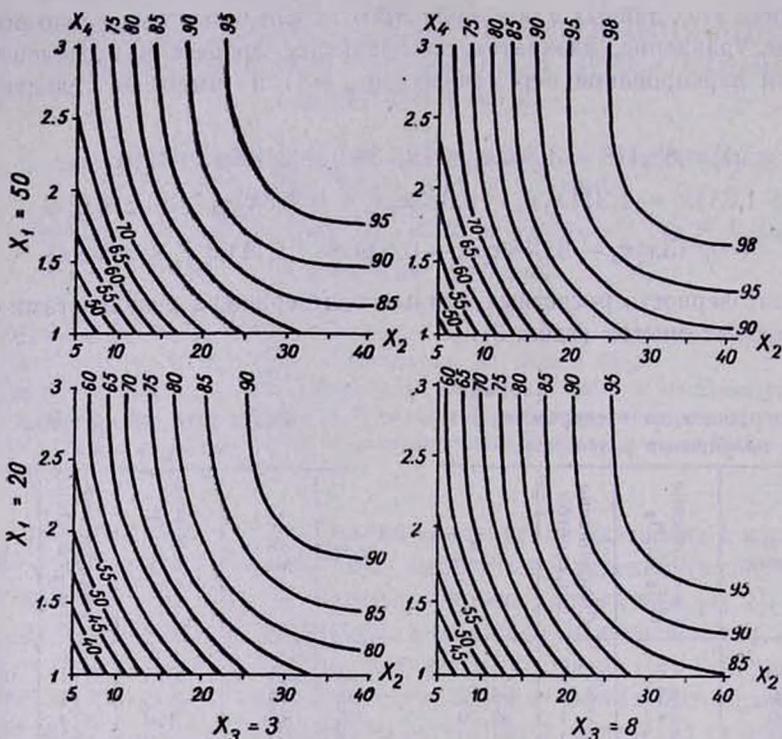


Рис. Типовые «разрезы», полученные на ЭВМ БЭСМ-6: X_1 —температура, X_2 —время контакта, X_3 —мольное соотношение аммиак:ацетилен, X_4 —мольное соотношение ацетилен:ацетон.

Характерной особенностью полученных «разрезов» является незначительное увеличение конверсии ацетона в ДЭК с изменением избытка ацетилена (X_4) выше 100% и заметное повышение конверсии при увеличении времени контакта (X_2), особенно в начальные 20—25 мин. При повышении температуры скорость реакции и степень использования ацетилена возрастают, причем для получения сравнимых результатов при прочих равных условиях количество вводимого в систему ацетилена может быть снижено на 20—25% от максимального значения. Совершенно аналогичным образом действует увеличение количества жидкого аммиака.

Анализ уравнения регрессии свидетельствует о наличии сложных взаимодействий в изучаемой системе, поэтому однозначная трактовка совместного влияния отдельных факторов весьма затруднительна. Однако не вызывает сомнения, что наилучшие результаты находятся в верхнем правом углу четырехугольника приводимых «разрезов». В то же время очевидно, что с техно-экономической точки зрения условия проведения процесса этинилирования в этом случае далеки от оптимальных, поскольку максимальная конверсия достигается за счет применения большого избытка аммиака и ацетилена, что влечет за собой значительный расход холода на стадиях приготовления исходной смеси и регенерации аммиака и ацетилена. По нашему мнению, поиск оптимального режима следует вести в направлении снижения количества аммиака и времени контакта, задаваясь определенной степенью превращения ацетона в ДЭК. Это привело нас к следующему выбору: температура реакции 35—40°, время контакта 20—25 мин., мольное соотношение аммиак:ацетилен и ацетилен:ацетон от 5:1 до 5,5:1 и от 1,5:1 до 1,8:1, соответственно. В этих условиях конверсия ацетона в ДЭК составляет не менее 85%.

По кинетическим кривым процесса, построенным на основании экспериментальных данных, была определена энергия активации реакции этинилирования ацетона ($E_{акт}$), которая после усреднения величин, полученных для разных режимов проведения реакции, оказалась равной ~ 2 ккал/моль. Интересно отметить, что энергия активации процесса этинилирования кетонов в среде жидкого аммиака в присутствии гомогенных катализаторов в сравнимых условиях составляет 8—10 ккал/моль [7]. Наблюдаемое снижение величины $E_{акт}$ при замене гомогенных катализаторов гетерогенными может быть связано с усилением основных свойств катализатора и наличием строго фиксированных в матрице активных четвертичных аммониевых групп. В пользу этого предположения свидетельствует тот факт, что в сравнимых условиях конверсия ацетона в ДЭК при проведении реакции в присутствии анионита всегда заметно выше, чем при использовании гомогенных катализаторов.

По предварительным данным, обезвоженная ОН-форма анионита АВ-17 в указанном режиме может быть использована в течение не менее 3 недель без заметного снижения каталитической активности.

ՀԵՂՈՒԿ ԱՄՈՆԻԱԿԻ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ԱՎ-17 ԱՆԻՈՆԱՓՈՒՆԱՆԱԿԻՉ
ԽԵԺԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ԱՑԵՏՈՆԻ ԷԹԻՆԻԼԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Մ. Ա. ԶՐԱՂԱՑՊԱՆՅԱՆ, Լ. Ա. ՈՒՍՏԻՆՅՈՒԿ, Ա. Գ. ՊՈԳՈՐԵԼՈՎ,
Տ. Վ. ՑԱՆՁԵՎՍԿԱՅԱ Է Ե. Յ. ԿՈՆՈՆՈՎ

Օգտագործելով փորձի մասթեմատիկական մշակման B_4 տիպի երկրորդ կարգի շորս փոփոխականներով մոդելն ուսումնասիրված է հեղուկ ամոնիակի միջավայրում անիոնափոխանակիչ խեժի ներկայությամբ ացետոնի

էթինիլացման պրոցեսը: Ստացված են պրոցեսի իրականացման օպտիմալ պայմանները:

INVESTIGATION OF THE ETHYNYLATION REACTION OF KETONES IN THE PRESENCE OF THE ION-EXCHANGE RESIN AB-17 IN LIQUID AMMONIA

M. A. JRAGHATSPANIAN, L. A. USTINYUK, A. G. POGORELOV,
T. V. YANCHEVSKAYA and N. F. KONONOV

The ethynylation reaction of acetone in the presence of the ion-exchange resin AB-17 in liquid ammonia was investigated using a mathematical treatment of a B_4 type model with four variables of the second order. Conditions were found where conversion of acetone into dimethylethynyl carbinol was more than 85%.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. K. Frantz, Пат. США, 3105098 (1963); [С. А., 60, 1589 (1966)].
2. H. Pasedach, K. Bitter, W. Franche, W. Hoffmann, Пат. ФРГ, 2018971 (1971); [С. А., 76, 24211 (1972)].
3. Н. Г. Полянский, Катализ ионитами, Изд. «Химия», М., 1973, стр. 5.
4. Л. А. Устынюк, С. А. Акимов, Б. П. Гусев, Н. Ф. Кононов, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 2347.
5. М. А. Джрагацпанян, Л. А. Устынюк, Н. Ф. Кононов, Арм. хим. ж., 29, 612 (1976).
6. Сб. «Новые идеи планирования эксперимента», под ред. В. В. Налшмова, Изд. «Наука», М., 1969, стр. 140.
7. В. Ф. Кучеров, А. И. Кузьмичев, В. Н. Писаренко, Л. А. Устынюк, Б. П. Гусев, Н. Ф. Кононов, Этинилирование кетонов в среде жидкого аммиака, Тезисы V Всесоюзной конференции по химии азетилена, 28—30 октября 1975 г., Изд. Мецниперба, Тбилиси, 1975.