

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

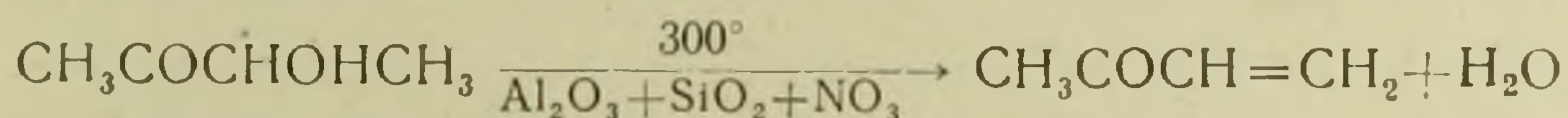
Х. А. Григорян, А. А. Панфилов и В. И. Исагулянц,
академик АН Армянской ССР

Опыт прямой гидратации винилацетилен в присутствии
ионообменных смол

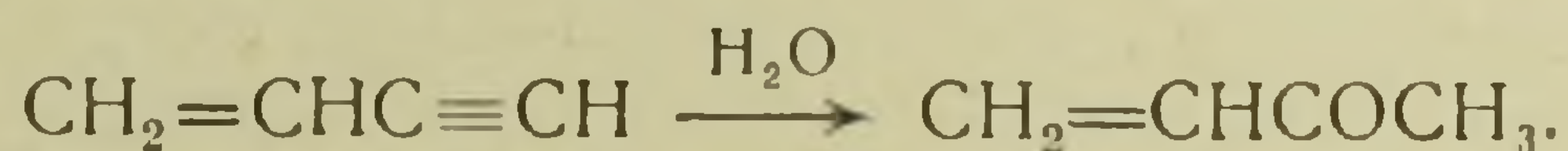
(Представлено 23/IV 1962)

Для получения метилвинилкетона предложен ряд методов (¹⁻⁴), из которых наибольшее практическое значение имеют следующие.

1. Получение метилвинилкетона дегидратацией ацетоина:



2. Гидратация винилацетилен в метилвинилкетон в присутствии
ртутного катализатора:



Используемый по первому способу ацетонин получают либо полной гидратацией винилацетилен в присутствии сульфата двухвалентной ртути, либо частичным окислением 1,3-бутиленгликоля.

Таким образом, оба вышеуказанных метода промышленного получения метилвинилкетона имеют существенные недостатки, обусловленные применением ртутного катализатора.

1. Необходимость непрерывной регенерации катализатора в результате восстановления солей ртути до окиси ртути и металлической ртути.

2. Наличие побочных продуктов реакции, смолообразование.

3. Большие потери ртути и трудность регенерации катализатора.

4. Токсичность и высокая стоимость ртути.

Учитывая недостатки ртутного катализатора, а также возрастающую потребность метилвинилкетона в народном хозяйстве для производства смол, лаков, пластмасс и т. д. (⁵⁻⁸), очень заманчивым является проведение реакции гидратации винилацетилен в присутствии ионообменных смол.

Как известно, ионообменные катализаторы прекрасно зарекомендовали себя в ряде органических реакций (⁹⁻¹⁷).

Замена ртутного катализатора на ионообменные смолы открывает широкие возможности внедрения в производство прогрессивной технологии получения метилвинилкетона—этого ценного мономера для химической промышленности.

Экспериментальная часть. Изучение реакции гидратации винилацетилена проводилось в статических условиях.

Необходимое количество воды и катализатора загружалось в трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, термометром и газоподводящей трубкой.

Температура реакции поддерживалась с помощью ультратермостата.

Винилацетилен, освобожденный от примесей ацетальдегида, из газометра через реометр, счетчик пузырьков и газоподводящую трубку подавался под слой перемешиваемых воды и катализатора.

Продукты реакции и непрореагировавший винилацетилен, пройдя обратный холодильник, поступали в дренсельные склянки, охлаждаемые смесью льда и серной кислоты до температуры—20—22°C, где продукты реакции и непрореагировавший винилацетилен конденсировались.

По окончании реакции катализатор декантировался, и фильтрат, а также конденсат подвергались анализу.

Как показал анализ конденсата, последний, как правило, кроме воды и винилацетилена, содержал лишь следы метилвинилкетона, а поэтому в ряде опытов конденсаторы не устанавливались и непрореагировавший винилацетилен, пройдя хлоркальциевый осушитель, собирался в газометре.

В качестве катализатора в данной реакции нами использовался сильноокислотный однофункциональный катионит КУ—2, переведенный в водородную форму и обработанный окисью ртути.

Гидратация винилацетилена проводилась при температуре 50—90°, количестве катализатора от 6 до 35% и скорости подачи винилацетилена от 1,5 до 6 л/час.

Отличительной особенностью реакции гидратации винилацетилена в присутствии ионообменной смолы КУ—2 явилось его глубокое превращение в кетобутанолы, практически минуя стадию образования метилвинилкетона.

Результаты анализов показали, что основными продуктами реакции являются смеси метилвинилкетона с оксикетонами, со значительным преобладанием последних.

Ниже приведены результаты атмосферной разгонки катализата (652 мм);

67—68 С—начало кипения, соответствующее двойному азеотропу метилвинилкетона с водой, имеющего состав: 99,7% метилвинилкетона и 0,3% воды. Эта фракция практически представляла 1—2 капли.

94,5 С—основная фракция, представляющая азеотропную смесь кетобутанолов и воды состава: 99,3% воды и 0,7% кетобутанолов.

Остаток—разлагающаяся при нагревании выше 130° жидкость, представляющая собой кетобутанол-1,3.

Остаток после вакуумной перегонки имел следующие константы:

$M = 88 - 89,05 \quad n_D^{12} = 1,4 - 1,54 \quad d_{12}^{12} = 1,003,$

разлагался с выделением метилвинилкетона при нагревании со свежепрокаленным хлористым цинком, т. е. соответствовал кетобутанолу-1,3.

Наряду с хлористым цинком отличным дегидратирующим средством для выделения метилвинилкетона из кетобутанола—1,3 явился и катионит КУ—2.

Дегидратация кетобутанола-1,3 практически полностью проходила при нагревании его смеси с КУ—2 до температуры 110—120 С.

Ацетон и метилвинилкетон были выделены в незначительных количествах, основным продуктом реакции явился кетобутанол-1,3.

В табл. 1 приведены результаты некоторых опытов по гидратации винилацетилен в присутствии КУ—2.

Выход кетобутанола 88—92% от теории, конверсия винилацетилен до 15% и, как нетрудно убедиться при анализе табл. 1, зависит от ряда факторов.

Так, увеличение количества катализатора (опыты 1—5), снижение скорости подачи винилацетилен (опыты 6—10) или повышение температуры реакции (опыты 11—15) повышают конверсию ацетилен.

Таблица 1

№ опыта	Винилацетилен	Вода в мл	КУ—2		Температура в °С	Продолжительность опыта в час., мин.	Скорость подачи винилацетилен в л/час	Количество кетобутанола в г	Конверсия винилацетилен в %	Примечание
			вес в г	вес в % на воду						
1	12,07	140,7	43,9	35	80	5 ²⁰	2,24	7,35	15,5	
2	12,6	202,1	43,9	24,4	80	5 ³⁰	2,28	7,35	14,8	
3	11,7	251,8	43,9	19,6	80	5 ¹⁵	2,24	6,39	13,9	
4	12,6	309,7	43,9	15,7	80	5 ³⁰	2,28	5,49	11,2	
5	12,07	359,1	23,2	5,9	80	5 ²⁰	2,24	1,61	3,4	
6	7,85	86,6	19,0	22	70	2 ⁰⁰	3,93	3,23	10,5	
7	7,85	86,6	19,0	22	70	2 ¹⁴	3,5	3,4	11	
8	9,25	78,2	17,45	22	70	3 ²⁰	2,76	5	13,8	
9	7,55	96,6	19	22	70	3 ⁰⁰	2,5	4,04	13,7	
10	5,47	58,5	12,7	22	70	4 ²⁵	1,22	2,78	13	
11	9,68	174,3	30,65	17,6	50	2 ⁵⁵	3,32	3,07	8,06	
12	10,6	174	30,65	17,6	60	3 ³⁰	3,03	3,88	9,31	
13	9,6	174,3	30,65	17,6	70	3 ³⁰	2,74	1,78	4,71	
14	10,1	174,3	30,65	17,6	80	3 ³⁰	2,89	4,81	12,1	
15	10,25	174,3	30,65	17,6	90	3 ¹⁵	3,16	2,56	6,63	

Выводы 1. Впервые подвергнута изучению гидратация винилацетилена в присутствии КУ—2, обработанного окисью ртути.

2. Установлено влияние отдельных факторов на ход реакции: температуры, скорости подачи винилацетилена и количества катализатора.

3. Показано, что гидратация винилацетилена проходит практически минуя стадию образования метилвинилкетона и приводит к получению α -и β -оксикетонов с выходом 88—92% при конверсии винилацетилена до 15%.

Арм НИИ Химпроект

Խ. Ս. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Ա. ՊԱՆՖԻԼՈՎ ԵՎ Վ. Ի. ԻՍԱԳՈՒԼՅԱՆՑ

Վինիլացետիլենի ուղղակի հիդրատացման փորձ իոնափոխանակիչ խեժերի ներկայությամբ

Մեթիլվինիլկետոնի ստացման արտադրական եղանակները ունեն մի շարք թերություններ, որոնք պայմանավորված են սնդիկի կատալիզատորի կիրառությամբ:

Կարելի էր սպասել, որ վինիլացետիլենի հիդրատացումը իոնափոխանակիչ խեժերի ներկայությամբ կտա մեթիլվինիլկետոն: Սակայն փորձերը հույս տվեցին, որ այդ դեպքում հիդրատացումն ավելի խորն է դնում՝ վինիլացետիլենին միանում է ջրի երկու մոլեկուլ, առաջացնելով α - և β -օքսիկետոններ՝ վերջինիս ղեհիդրատացումը տալիս է բարձր ելքով մեթիլվինիլկետոն:

Վինիլացետիլենի կոնվերսիան հասնում է 15%-ի, օքսիկետոնների ելքը՝ 88—92%-ի:

Л И Т Е Р А Т У Р А — Գ Ր Ա Վ Ա Ն Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն

- ¹ Е. Э. Блез, М. Мэр, Bull. soc. chim. France 4,3, 270—271 (1908). ² С. Крапивин, Бюлл. Московского общества испытателей природы, 1—176 (1908). ³ Авторское свидетельство СССР, 42073 (1935). ⁴ П. Вацулик, Химия мономеров, т. 1, 345—385, И. Л. М., 1960. ⁵ А. Я. Дринберг, А. А. Булыгина, ЖПХ, 13, 1680—1686 (1940). ⁶ К. А. Оглоблин, ЖОХ, 18, 2153—2164 (1948). ⁷ А. Н. Хурбаков, В. Н. Рязанцев, ЖПХ, 1464—1469 (1940). ⁸ А. А. Петров, ЖОХ, 8, 131—140 (1938). ⁹ Р. Глена, Chimie et Industrie, 75, 292 (1956). ¹⁰ В. И. Исагулянц, Труды Московского ордена Трудового Красного Знамени института нефтехимической и газовой промышленности им. И. М. Губкина, вып. 24, 286 (1959) и вып. 28 (1961). ¹¹ В. И. Исагулянц, Хим. промышленность 2, 54 (1959). ¹² В. И. Исагулянц, Н. А. Славская, ЖПХ, XXXIII, 953 (1960). ¹³ В. И. Исагулянц, Е. Паниди, ЖПХ, XXXIV, 1849 (1961). ¹⁴ В. И. Исагулянц, В. Н. Тишкова, Н. А. Фаворская, ЖПХ, XXXIV, 693 (1961). ¹⁵ Н. Г. Полянский, С. М. Маркевич, Вестник технической и экономической информации, вып. 2, 28, НИИТЭИМ, Москва (1961). ¹⁶ А. Т. Меняйло, М. Я. Клименко, З. И. Верховская и др. Труды Научно-исследовательского института синтетических спиртов и органических продуктов, вып. 2, 226—228 (1960). ¹⁷ Р. Кунин, Р. Майрес, Ионообменные смолы, И. Л. М., 1952.