

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

**Прямая гидратация ацетилен в уксусный альдегид в
присутствии ионообменных смол**

(Представлено 23/IV 1962)

В настоящее время из многочисленных способов получения уксусного альдегида, предложенных различными исследователями (¹⁻¹⁰), наибольший практический интерес представляют следующие:

1. Жидкофазная гидратация ацетилен в ацетальдегид по Кучерову в присутствии ртутного катализатора.
2. Получение уксусного альдегида путем парофазной гидратации ацетилен на кальций-кадмий-фосфатном катализаторе.
3. Синтез ацетальдегида прямым окислением этилена.

Из указанных методов, несмотря на серьезные недостатки ртутного катализатора и высокие требования к исходному ацетилену в отношении его чистоты, метод Кучерова до сих пор остается доминирующим в промышленности.

Методы парофазной гидратации ацетилен на кальций-кадмий-фосфатном катализаторе и получение ацетальдегида окислением этилена лишь недавно вышли за пределы лабораторных и полужаводских испытаний (^{2,3}).

В последние годы интенсивно внедряются в производство способы получения ацетилен из нефтяных и природных газов, причем значительную долю в стоимости ацетилен, получаемого этим путем, составляют затраты, связанные с его концентрированием.

Целесообразность применения ацетилен для производства ацетальдегида без его концентрирования и очистки выдвигает на первый план методы парофазной гидратации, а также подбор селективных, не снижающих активности от примесей в ацетилене, катализаторов.

Учитывая вышеуказанное, чрезвычайно актуальной является постановка исследований по прямой гидратации ацетилен в присутствии ионообменных смол, насыщенных ионами ртути, что и явилось предметом настоящей работы.

Экспериментальная часть. Гидратация ацетилен в присутствии ионообменных смол изучалась нами в статических условиях в трех-

горлой колбе, снабженной мешалкой, термометром, обратным холодильником и газоподводящей трубкой.

В колбу загружалось определенное количество катионита КУ-2 и воды, и содержимое нагревалось с помощью ультратермостата до температуры реакции. Катионит КУ-2 применялся переведенный в водородную форму и обработанный окисью ртути.

По достижении заданной температуры, в колбу из газометра через реометр, счетчик пузырьков и газоподводящую трубку подавался ацетилен под интенсивно перемешиваемый слой воды и катализатора.

Непрореагировавший ацетилен, продукты реакции и влага поступали в обратный холодильник, охлаждаемый водой с температурой $+6$ $+8^{\circ}\text{C}$, где уносимая влага и частично ацетальдегид конденсировались и стекали в колбу.

Ацетилен и ацетальдегид, пройдя обратный холодильник и хлоркальциевый осушитель, поступали в две последовательно установленные склянки с абсолютным эфиром, охлаждаемые смесью льда и серной кислоты до температуры -20 -25°C .

Ацетальдегид поглощался эфиром, а непрореагировавший ацетилен собирался в газометре.

По окончании реакции, реакционная смесь декантировалась, катализатор тщательно отмывался горячей водой; в фильтрате, ловушках, а также в промывных водах методом оксиминирования определялось количество ацетальдегида.

Из эфирного раствора ацетальдегид выделялся через ацетальдегидаммиак.

Аммиак из баллона через хлоркальциевый осушитель пропускался через эфирные склянки до полного их насыщения.

После 1—2-часового стояния эфирного раствора в охлаждающей смеси на стенках склянки выпадали белые кристаллы, которые соскабливались, отсасывались на воронке Бюхнера и промывались небольшим количеством эфира.

Кристаллы высушивались сначала на воздухе, затем в эксикаторе над серной кислотой.

Выделенный из ацетальдегидаммиака уксусный альдегид имел следующие константы: мол. вес $=44-44,2$, $d_{16}^{16}=0,7855$, $t. к._{852}=19,4$, $n_D^{15}=1,3325$, что соответствует литературным данным.

Реакция прямой гидратации ацетилена в присутствии ионитов проводилась в интервале температур от 30 до 90°C , количестве катализатора от 7 до 44% на исходную воду и скорости подачи ацетилена от $1,2$ до 9 л/час.

В табл. 1 приведены условия и результаты некоторых опытов по прямой гидратации в присутствии КУ—2, насыщенного окисью ртути.

Как видно из приведенной таблицы, прямая гидратация ацетилена приводит к образованию ацетальдегида при максимальной конверсии ацетилена до 12% .

Таблица 1

№ опыта	Ацетилен в л	Вода в мл	КУ—2		Температура опыта в °С	Продолжительность опыта в час, мин.	Скорость подачи ацетилена л/час	Колич. ацетальдегида в г	Конверсия ацетилена в %	Примечание
			вес в г	вес в % на воду						
1	4,15	64	17,4	27,2	30	2 ³⁵	1,58	0,08	0,97	
2	4,25	83	22,6	27,2	40	2 ⁴⁵	1,54	0,39	4,7	
3	11,45	234	66	27,2	60	7 ³⁰	1,52	2,25	9,9	
4	4,8	234	66	27,2	70	3 ⁰⁰	1,52	0,68	7,2	
5	5,7	234	66	27,2	80	3 ⁴⁵	1,52	7,35	12	
6	8,6	150	66	44,5	90	5 ²⁵	1,56	7,307	7,8	
7	6,1	311,8	23,2	7,5	70	4 ⁰⁰	1,52	0,3	2,5	
8	5,27	274,4	50,05	18,3	70	3 ³⁰	1,50	0,29	2,82	
9	4,56	234,0	66,0	27,2	70	3 ⁰⁰	1,51	0,55	7,25	
10	8,55	150	66,0	44,5	70	5 ³⁰	1,56	1,4	8,4	
11	11,1	101,9	23,3	23,0	80	2 ⁰⁰	5,6	0,668	3,05	
12	7,9	118,8	31,2	26,2	80	2 ³⁰	3,15	0,77	5,05	
13	5,82	95,0	20,85	27,2	80	2 ¹⁵	2,58	0,71	6,7	
14	4,82	86,82	22,4	26,2	80	3 ⁰⁰	1,62	0,75	8	
15	6,6	88	23,82	26,2	80	5 ¹⁵	1,2	1,6	12,3	

При этом выход уксусного альдегида составляет 88—92% от теоретического.

Анализ реакционных смесей показал, что основным продуктом реакции является ацетальдегид с небольшими примесями уксусной кислоты и, возможно, следами кротонового альдегида, так как в ряде случаев в фильтрате была обнаружена незначительная неопределенность.

При перегонке проб эфирного и водного растворов не оставалось смолистых осадков, которые указывали бы на полимеризацию ацетилена или уплотнение уксусного альдегида в кротоновый.

Подбор оптимальных условий реакции показал, что повышение температуры от 30 до 90°С (опыты 1—6), увеличение количества катализатора от 7,5 до 44,5% (опыты 7—10) или снижение скорости подачи ацетилена от 5,6 до 1,2 л/час (опыты 10—15) повышают конверсию ацетилена.

В реакции гидратации ацетилена нами был применен также катионит КУ—1, однако активность его в данной реакции оказалась чрезвычайно низкой.

При пятикратном использовании катионита КУ—2 не было обнаружено снижения его статической обменной емкости, что делает указанный метод получения уксусного альдегида заслуживающим самого серьезного внимания для его дальнейшей глубокой разработки и проверки в производстве.

Изучение реакции в проточном реакторе в жидкой и паровой фазах, а также изучение кинетических закономерностей процесса является предметом последующих исследований.



Выводы. 1. Получены предварительные данные по прямой гидратации ацетилена в присутствии ионообменных смол при конверсии ацетилена до 12% и выходе уксусного альдегида 88—92% от теоретического.

2. Выявлено влияние отдельных факторов на ход реакции: температуры, скорости подачи ацетилена, количества катализатора.

3. Исследования по изучению прямой гидратации ацетилена в присутствии ионообменных смол продолжаются.

Арм НИИ Химпроект

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

Ացետիլենի ուղղակի հիդրատացումը քաղախալդեհիդի իոնափոխանակիչ խեժերի ներկայությամբ

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված, որ կատիոնիտ КУ-2-ի ներկայությամբ ացետիլենը ենթարկվում է հիդրատացման առաջացնելով քաղախալդեհիդ:

Ցույց է տրված, որ ջերմաստիճանի բարձրացումը, կատալիզատորի քանակի ավելացումը և ացետիլենի հոսանքի արագությունը իջեցումը բարձրացնում են ացետիլենի կոնվերսիան:

Ռեակցիայի ուղղմալ պայմաններում ացետիլենի կոնվերսիան հասնում է 12%-ի, քաղախալդեհիդի ելքը՝ 88—92%-ի:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

¹ М. Г. Кучеров, ЖРФХО 13, 542 (1881); 14, 326 (1882). ² Ю. А. Горин, Хим. пром. 3, 194 (1959); Ю. А. Горин, Синтез мономеров для производства синтетического каучука, 216—231, Госхимиздат, 1960. ³ Информационный бюллетень о зарубежной химической промышленности 13; 16 ГОСИНТИ М., (1961). ⁴ А. Л. Клебанский, В. Д. Титов, Сборник трудов ГИПХ 26, Госхимиздат, М., 1946. ⁵ С. А. Вартамян, С. К. Пиренян, Н. Г. Манасян, Изв. АН АрмССР, 12, (химические науки), 345 (1959); ЖОХ 31, 7, 2436 (1961). ⁶ А. Е. Фаворский, ЖРХО, 19, 414 (1887); ЖРХО 20, 518 (1887). ⁷ Ю. Ньюленд, Р. Фогт, Химия ацетилена, 182—195, ИЛ (1947). ⁸ Р. М. Флид, Кинетика и катализ, т. II, Вып. 1, 66 (1961). ⁹ М. Эстль, Продукты химической переработки нефти 155—177, Госхимиздат, 1959. ¹⁰ Б. Н. Долгов, Катализ в органической химии, Госхимиздат, 1949. ¹¹ Сборник „Химия ацетилена“ ИЛ, М., 1954.