

УДК 66.097.3;547.362.3

Икболов Шахрух Пулат угли

Ташкентский химико-технологический институт, магистр

E-mail: iqbolovshohruh@gmail.com

Кадиров Хасан Иргашевич

Ташкентский химико-технологический институт, профессор

E-mail: tkti.kodirov@mail.ru

ХИМИЗМ ФОРМИЛИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА В БУТИН-2-ДИОЛ-1,4

Химизм формилирования ацетиленов в бутин-2-диол-1,4

Аннотация. Изучен синтез бутин-2-диола-1,4 из ацетиленов и формальдегида при атмосферном давлении в присутствии катализатора - ацетиленов меди на носителях с добавкой оксида висмута или никеля в качестве ингибитора купренообразования при соотношении ацетиленов меди: оксид висмута (или никеля) = 4:1 % вес. При этом получен бутин-2-диол -1,4 с выходом 85,0 - 90,0 % по формальдегиду и 90,0 по ацетилену. Установлено, что увеличение содержания меди на катализаторе от 15,0 до 40,0 % приводит к увеличению скорости образования бутин-2-диола-1,4 от 2 до 8 моль/час.

Ключевые слова: ацетилен, формальдегид, бутин-2-диол-1,4, нуклеофильное замещение, карбанион, поверхностный ацетиленов меди, пропаргильового спирт

Ikbolov Shahrukh Pulat ugli.

Tashkent Institute of Chemical Technology, Master

E-mail: iqbolovshohruh@gmail.com

Kadirov Hasan Irgashevich

Tashkent Institute of Chemical Technology, professor

E-mail: tkti.kodirov@mail.ru

Chemistry of acetylene formation on butyne-2-diol-1,4

Annotation. The synthesis of butyne-2-diol-1,4 from acetylene and formaldehyde at atmospheric pressure in the presence of a catalyst - copper

acetylide on supports with the addition of bismuth or nickel oxide as an inhibitor of cupren formation at a ratio of copper acetylide: bismuth (or nickel) oxide = 4: 1 % wt. In this case, butyne-2-diol -1,4 was obtained with a yield of 85.0 - 90.0 % for formaldehyde and 90.0 for acetylene. It was found that an increase in the copper content on the catalyst from 15.0 to 40.0 % leads to an increase in the rate of formation of butyne-2-diol-1,4 from 2 to 8 mol/hour.

Key words: acetylene, formaldehyde, butyne-2-diol-1,4, nucleophilic substitution, carbanion, surface copper acetylenide, propargyl alcohol

Ikbolov Shohrux Po'lat o'g'li

Toshkent kimyo-texnologiya instituti magistranti

E-mail: iqbolovshohruh@gmail.com

Qodirov Hasan Irgashevich

Toshkent kimyo-texnologiya instituti professori

Asetilyenni butin-2-diol-1,4 gacha formillash ximizmi

Annotatsiya. Kupren hosil bo'lishining inhibitori sifatida vismut yoki nikel oksidi (vismut (yoki nikel) oksidi = 4: 1%) qo'shib tayyorlangan katalizator - mis atsetilid ishtirokida atmosfera bosimida atsetilen va formaldegiddan butin-2-diol-1,4 sintezi qilingan. og'irlilik. Aniqlanganki, reaksiya unumi formaldegid bo'yicha 85,0 - 90,0 %, atsetilen bo'yicha esa 90,0 % tashkil etadi. Katalizatoridagi mis miqdorining 15,0 dan 40,0 % gacha oshishi butin-2-diol-1,4 hosil bo'lish tezligini 2 dan 8 mol/soatgacha oshishiga olib kelishi asoslangan.

Kalit so'zlar: *atsetilen, formaldegid, butin-2-diol-1,4, nukleofil o'rin olish, karbanion, mis atsetilenidi yuzasi, propargil spirti*

Введение. Роль химических превращений в современной промышленности очень велика и продолжает возрастать ускоренными темпами - катализ становится основным средством существования химических превращений, управления их скоростью и направленностью. Изыскание катализаторов, как для новых процессов, так и для усовершенствования уже используемых является одним из ведущих факторов технического прогресса. Если бы нам стали известны оптимальные

составы катализаторов для осуществления всех потенциально возможных химических превращений, это привело бы к грандиозному подъему экономики. Поэтому создание научных основ предвидения каталитического действия должно рассматриваться как важнейшая задача химической науки [1,2].

Каталитические процессы в настоящее время составляют основу химической технологии, причем область их применения расширяется: около 90 % новых производств, освоенных за последние годы химической промышленностью, основаны на взаимодействии, протекающем в присутствии катализаторов.

Применение катализаторов облегчает практическое осуществление многих химических реакций; скорость некоторых из них увеличивается в тысячи и даже миллионы раз. Очень многие промышленные процессы удалось осуществить только благодаря применению катализаторов.

Особенно велико и разнообразно применение катализа в технологии органических веществ и в производстве высокомолекулярных соединений. К числу каталитических процессов относятся важнейшие крупнотоннажные производства, основанные на процесс гидротации, аммонолиза, формилирование, винилирование, гетероциклизация, окисление.

Известны несколько способов получения спиртов: взаимодействием α -олефинов с формальдегидом в щелочно-водном растворе при pH 9-13 и температуре 10-90 °C [3]; гидрогенизацией в тесном гетерогенном катализаторе альдегидов или ненасыщенный углеводород [4]; раскрытием кольца эпоксидов (А) аминами, катализируемый сульфобензилфосфонатом циркония в условиях без растворителя [5]; через гомопротаргильный перенос из алленового спирта в различные альдегиды в присутствии катализатора - кислоты Льюиса в присутствии 1 мол. % $\text{In}(\text{OTf})_3$ в CH_2Cl_2 [6]; алкилирование 2,7-дигидрокси-9Н-флуорен-9-она хлоргидринами ди-, три- и тетраэтиленгликолей в ДМФА в присутствии карбоната калия [7];

взаимодействие глиоксаля с 1-амино-2-нитрогуанидином в присутствии гидроксида натрия в мольном соотношении 1:1:1 [8] и др.

Объекты и методы исследований. В экспериментах использовали ацетилен, полученный из карбида кальция, пропущенный через гидроксид натрия для осушки и формальдегид - стандартный водный раствор формальдегида содержит 37,0-37,3 % формальдегида, 6,0-15,0 % метилового спирта, 0,020,04 % муравьиной кислоты производства АО «Навоиазот». Готовый продукт - бутин-2-диол-1,4 представляет собой бесцветные кристаллы, хорошо растворим в воде, спиртах; малорастворим в эфире, хлороформе.

В качестве реакционного сосуда 5 применяется стеклянный реактор - барбатер размером 70 × 300 мм. В реактор загружается формалин, нагревается до температуры 65-75 °С в течение 6-8 часов. При этом происходит частичное восстановление окиси меди формальдегидом. Для восстановления оксида меди до закиси меди требуется 2,0-2,5 моль формальдегида в расчете на 1 г/атом меди. Затем кислый раствор, содержащий муравьиную кислоту, сливали, загружали свежую порцию раствора формальдегида в расчете катализатор: формальдегид = 1:2 - 1:4. После этого в систему через очистительную колонну 2 и манометр 4, подается ацетилен. Скорость подачи ацетилена при этом составляет 400 - 500 мл/мин на 1 л загруженного формалина. Реакцию проводили при температурах 85 - 95 °С. Постоянно наблюдается рН среда, контролируя щелочность среды добавлением 1 н раствора едкого натра. Когда концентрация формальдегида в растворе становится менее 1 %, активация заканчивается. Катализатор фильтруется на воронке Бюхнера. Осадок с фильтра, представляющий активированный катализатор, вспучивается в навеске формалина, предназначенного для следующего опыта, и образовавшаяся суспензия загружается в реактор.

Из полученного раствора бутин-2-диол-1,4 выделяли путем перетопки. В колбу Вюрца берется навеска раствора и при нагревании с прямым холодильником отгоняется вода с примесью небольшого количества

мелкодисперсных продуктов. После этого на отводную трубку колбы Вюрца устанавливается приемник, к которому присоединяется вакуум и при остаточном давлении 5-10 атм. производится отгонка бутин-2-диола-1,4, который застывает в колбе Вюрца в виде белой и светло-желтой массы. В перегонной колбе остается смола, представляющая собой смесь продуктов уплотнения формальдегида и муравьинокислой соли. Температура застывания выделенного бутин-2-диола-1,4 находится в пределах 56-58°C.

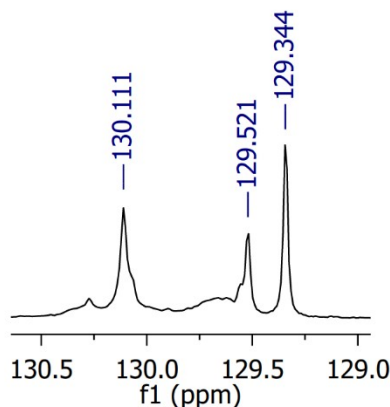


Рис.1. ПМР-спектры бутин-2-диола-1,4

ПМР-спектр бутин-2-диола-1,4 снят на спектрометре марки X-100-15. Сип тезированный бутпн-2-диол-1,4 очищали перекристаллизацией из бутилацетата и растворяли в диметилсульфоксиде.

В ПМР-спектре бутин-2-диола-1,4 присутствуют синглеты водородов гидроксильных и метилольных групп.

Обсуждение результатов. С целью выяснения влияния количества меди на ход реакции нами были приготовлены катализаторы с 15, 20, 25, 30, 35 и 40 %-ным содержанием оксида меди и при этом количество оксида висмута составляло от 3,75 до 10 %. В процессе проведенного исследования установлено, что скорость образования бутин-2-диола-1,4 прямо пропорционально содержанию меди на катализаторе (рис.2).

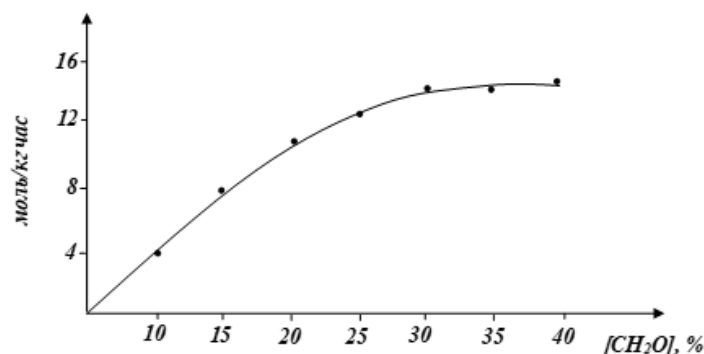


Рис.2. Зависимость скорости образования бутин-2-диола-1,4 от содержания меди на катализаторе. T=90 - 95 °C; C CH₂O 40 % (13,3 моль/л)

Как видно из данных (рис.1) начальная скорость образования бутин-2-диола-1,4 прямо пропорциональна содержанию меди на катализаторе.

На основании вышеизложенного, можно сделать вывод о том, что использование катализатора с повышенным содержанием меди, примерно в 5 раз повышает производительность катализатора и сокращает технологический цикл синтеза бутин-2-диола-1,4.

Как правило с увеличением количества катализатора, увеличивается доля побочных продуктов реакции, в том числе количество смол. Чем меньше соотношение катализатор-формалин, тем больше производительность катализатора и меньше количество смол. Однако, А.М. Муренковым и Г.Н. Фрейдлином отмечено, что производительность катализатора и скорость реакции зависит от количества катализатора, и с увеличением последнего - увеличиваются. Таким образом, в литературе имеются два взгляда, противоположного характера. С целью выяснения влияния количества катализатора в технологическом процессе нами были проведены серии опытов с ее различными содержаниями. При этом объем формальдегида составлял 1,0 л. Опыты проводили в трехгорловой круглодонной колбе. Результаты исследований приведены в табл.1.

Таблица 1

Влияние выхода бутин-2-диола-1,4 от соотношения загрузок катализатора и формалина. T=90-95 °C. Состав катализатор, % Cu₂C₂ - 15,0; Bi₂O₃ - 3,75; КСК-81,25

Соотношение	Выход бутин-2-диола-1,4, %	Производительность катализатора,	Содержание,
-------------	----------------------------	----------------------------------	-------------

Кат: CH ₂ O		г/кг · кат · час	мол. %
1:2	42,0	28,4	26,0
1:4	53,0	45,6	20,2
1:6	62,0	83,4	10,5
1:12	75,0	116,0	7,0
1:14	70,0	107,0	5,0

Из данных таблиц видно, что при больших относительных нагрузках катализатора значительно возрастает образование смолистых веществ и уменьшается выработка бутин-2-диола-1,4 с единицы веса катализатора. Причиной этого, на наш взгляд, является недостаточное перемешивание реакционной массы, в результате чего часть формальдегида не успевает прореагировать с ацетиленом и происходит увеличение доли побочных продуктов реакции конденсации формальдегида, ведущее к образованию смолистых веществ и др.

Были проведены опыты по синтезу бутин-2-диола-1,4 в реакторе колонного типа с интенсивным перемешиванием реакционной массы, что естественно, предопределяет идеальное перемешивание исходных компонентов. Количество формальдегида при этом составляло 0,25 л., а соотношение катализатор: формальдегид колебалось от 1:5 до 1:1.

Степень превращения формальдегида определяли бисульфитным методом. Реакцию считали законченной, когда в реакционной массе оставалось формальдегида менее 1,0 %. Количество образовавшегося бутин-2-диола-1,4 оценивали хроматографически. Результаты испытаний показали, что при интенсивном перемешивании (число оборотов двигателя колебалось от 500 до 1400 об/мин.) реакционной массы, скорость образования бутин-2-диола-1,4 зависит от количества катализатора, и чем больше его содержание, тем выше производительность катализатора и скорость образования бутин-2-диола-1,4 (рис.2).

На основании вышеизложенного можно сделать вывод о том, что при

интенсивном перемешивании уменьшается внутридиффузионное торможение процесса формальдегидом и продуктами реакции, и процесс протекает во внешней кинетической области.

Для образования бутин-2-диола-1,4 необходимо одновременное соприкосновение трех компонентов - ацетилена, формальдегида и катализатора. Катализатор при этом образует активные комплексы с ацетиленом и формальдегидом.

При соприкосновении вышеуказанных активных комплексов между собой происходит синтез бутин-2-диола-1,4.

Основной причиной образования смол является альдольная конденсация формальдегида в присутствии катализатора. Конденсация катализатора в суспензии служит главным регулирующим фактором образования смол в реакционной среде. Осмоление бутин-2-диола-1,4 в растворе начинается при pH выше 9, энергия активации при этом составляет 3,4 ккал/моль.

При исследовании адсорбции формальдегида на поверхности катализатора установлено, что равновесие адсорбция-десорбция формальдегида устанавливается довольно быстро.

Протекание побочных процессов, в основном образование смол в процессе синтеза бутин-2-диола-1,4, по-видимому, зависит от pH реакционной среды и от времени контакта ацетилена с адсорбционной молекулой формальдегида. Чем меньше время контакта ацетилена с формальдегидом, тем меньше образование побочных продуктов - смол.

Эти предложения были нами доказаны, изучением реакции в реакторе при интенсивном перемешивании. При этом установлено, что в условиях интенсивного перемешивания, начальная скорость прямо пропорциональна количеству катализатора и в этом случае скорость реакции образования бутин-2-диола-1,4 выше (рис.3).

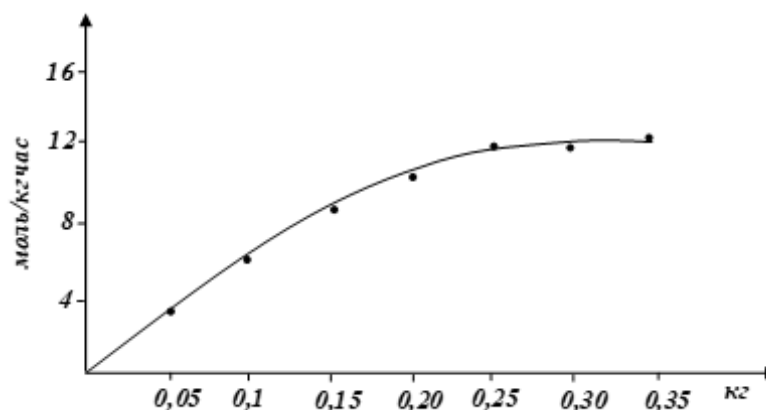


Рис.3. Зависимость скорости образования бутин-2-диола-1,4 от количества катализатора. T=90 °С; V_{CH₂O} =500 мл; C_{CH₂O} = 40 %

В месте с этим, ацетиленид меди очень чувствителен к кислотам. Под действием кислот он разлагается по схеме:



Кислотность реакционной массы повышается в результате образования муравьиной кислоты во время активации катализатора. Повышение кислотности реакционного раствора приводит к необратимому отравлению катализатора и снижению производительности последнего. Повышение основности приводит к осмолению формальдегида и протеканию побочных реакций (реакция Конниццаро и др.).

С целью установления влияния рН среды на ход процесса изучено влияния рН среды на производительность катализатора и выход бутин-2-диола-1,4 (табл.2). Измерение рН среды проводили на приборе ЛГ1-5.

Таблица 2

Влияние рН реакционной массы на выход бутин-2-диола-1,4 и производительность катализатора. Соотношение Cu₂O: катализатор = 4:1

рН среды	Выход бутин-2-диола-1,4	Производительность катализатора, г/кг · кат · час
2,0	51,0	42,0
3,0	72,0	60,0
3,5	75,0	72,0
4,0	79,0	74,0
4,5	83,0	77,0
5,0	85,0	80,0
5,5	76,0	76,0

6,0	73,0	74,0
7,0	68,0	69,0
8,0	60,0	66,0
9,0	52,0	63,0

Согласно данным таблицы, в интервале рН от 3,0 до 6,0 выход бутин-2-диола-1,4 и производительность катализатора изменяется незначительно, тогда как ниже рН=3,0 и выше рН=7,0 выход бутин-2-диола-1,4 и производительность катализатора снижается существенно. В связи с этим, целесообразно проведение процесса в интервале рН от 3,0 до 6,0. Регулирование рН среды можно осуществлять добавлением раствора едкого натра, как это делается в процессе синтеза бутин-2-диола-1,4 под давлением. Выделение после активации из раствора муравьиной кислоты упрощает процесс регулирования рН реакционной массы.

Заключение

Таким образом, бутин-2-диол-1,4 может быть синтезирован из ацетилен и водного раствора формальдегида при атмосферном давлении в присутствии мелкодисперсного медьвисмутного или медь-никелевого катализатора. Скорость реакции образования бутин-2-диола-1,4 возрастает с увеличением содержания меди на катализаторе и начальной концентрации формальдегида в растворе. С увеличением количества катализатора в реакционной массе повышается скорость реакции и производительность катализатора. Увеличение количества катализатора и интенсивное перемешивание реакционной массы приводит к резкому повышению производительности процесса.

Использованная литература

1. Lee Kiew-Ching, Lin Man-Jing, Loh Teck-Peng. (2004). Silicon-assisted propargylic transfer to aldehydes. *Chem. Commun.* № 21, стр.2456-2457.

2. Ляпунов, А.Ю., Кириченко, Т.И., Кулыгина, Е.Ю., Лукьяненко, Н.Г. (2005). Синтез и свойства первых представителей бис-(флуореноно)-краунофанов. *Ж. орган. химии*. № 1, т.41, стр.144-149.

3. Bergstad Katarina, Jonsson Sandra, Y., Backvall Jan-E. A new coupled catalytic system for dihydroxylation of olefins by H₂O₂. *J. Amer. Chem. Soc.* 44, 1999, т.121, стр.10424-10425.

4. Метелкина, Э.Л. Производные 2-нитрогуанидина. *Ж. орган. химии*. №4, 2008, т.44, стр.500-503.

5. Горелова, О.В., Опарина, Л.А., Паршина, Л.Н., Гусарова, Н.К., Трофимов, Б.А. Функциональные ацетальметакрилаты. *Ж. орган. химии*. №12, 2001, т.37, стр.1763-1768.

6. Bidjou Chahra, Aribi-Zouioueche Louisa, Fiaud Jean-Claude Diastereoselective and enantioselective lipase-catalyzed hydrolysis of stereoisomeric 2-methylene, 5-t-butylcyclohexyl acetates. *Tetrahedron Lett.* №16, 2002, т.43, стр.3025-3027.

7. Beit-Yannai Michal, Chen Xin, Rappoport Zvi. Amine catalysis in the vinylic substitution of alfa-methylthio- alfa-arylmethylene Meldrum's acids and its absence in the substitution of methyl beta-iodo- alfa-nitrocinnamate by amines. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* №9, 2001, стр.1534-1545.

8. Shen Yu-Mei, Shi Min. Новые разработки фиксации углекислого газа. *Youji huaxue*. №1, 2003, т.23, стр.22-29.