

Л. И. АНЦУС и член-корреспондент АН СССР А. Д. ПЕТРОВ

О ГИДРОПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЦЕТИЛЕНА НА ПСЕВДОБУТИЛЕН ПОД АТМОСФЕРНЫМ ДАВЛЕНИЕМ

В сообщении (1) были охарактеризованы условия, позволяющие под атмосферным давлением при температуре 170° обрывать каталитическую гидрополимеризацию ацетиленов на стадии гидродимера изо-структуры (изобутилена). Этот последний удалось получить со столь же высокими выходами, которые были нами ранее (2) получены при проведении процесса при 35—40°, под давлением 25 атм. и при отношении $H_2 : C_2H_2 = 3 : 1$. Под атмосферным давлением высокий выход изобутилена был достигнут при объемной скорости 400—500 л и при отношении $H_2 : C_2H_2 = 4 : 1$.

При дальнейшем ведении работы мы убедились, что катализатор, дающий изобутилен под атмосферным давлением, воспроизводится с трудом, в отличие от легкой воспроизводимости (и большей стабильности работы) контакта под давлением и при указанной низкой температуре.

При многочисленных новых попытках получить изобутилен под атмосферным давлением мы установили, что чаще (над катализатором того же состава и в тех же условиях) у нас образуется псевдобутилен. Таким образом, в то время как под давлением и при низких температурах в равновесной схеме изобутилен $\rightleftharpoons n$ -бутилены равновесие количественно сдвинуто в сторону первого, под атмосферным давлением и при повышенной температуре оно сдвинуто в сторону n -бутенов (а изобутилен в этих условиях является лабильной формой).

В указанных в табл. 1 условиях с катализатором № 1 был проведен опыт длительностью 80 час. Было пропущено 910 л ацетиленов, основная масса которого (около 80%) пошла на образование псевдобутилена. Жидкой фазы (отсутствующей при работе на изобутилен даже под атмосферным давлением) было собрано 110 г, или 12% от взятого ацетиленов. Еще более низким (примерно вдвое, при оптимальных соотношениях водорода и ацетиленов) оказался выход этиленов.

Отходящий газ конденсировался в охлаждаемых змеевиках, сливался в перегнанный после обработки перманганатом ацетон и подвергался окислению 1% раствором $KMnO_4$. В продуктах окисления была найдена только уксусная кислота.

При просмотре данных табл. 1 видно, что по выходу псевдобутиленов состав катализатора № 2 является оптимальным. Повышением пропорции добавки галогенида металла не удается сколько-нибудь заметно снизить процент ацетиленов, гидрируемого в этилен, и в то же время это повышение пропорции галогенида обуславливает некоторую неполноту превращения ацетиленов. Невыгодным представляется также и железный контакт (катализатор № 3) ввиду его ничтожной полимеризующей эффективности, вследствие чего реакция гидрирования

ацетилен в этилен здесь из побочной превращается в основную. Повидимому, некоторое влияние на наличие или отсутствие димеризации, помимо генезиса контакта, оказывает даже характер носителя.

Таблица 1

Отнош. H ₂ : C ₂ H ₂	Температура, °C	Скорость пропуск. H ₂ , л/мин.	Скорость пропуск. C ₂ H ₂ , л/мин.	Скорость отходящ. газа, л/мин.	Состав отходящего газа в объемн. %			
					ацетилен	изобутилен	псевдобутилен	этилена
К а т а л и з а т о р № 1								
5 : 1	160—170	1,00	0,20	0,84	3	0	47	3
4,7 : 1	160—170	0,85	0,18	0,71	4	0	46	6
4 : 1	160—185	0,64	0,16	0,52	6	0	45	7
3 : 1	170	0,64	0,22	0,51	8	0	44	5
2 : 1	150—190	0,47	0,23	0,36	15	3	32	15
1 : 1	170—190	0,26	0,24	0,23	27	2	29	22
К а т а л и з а т о р № 2								
5 : 1	170	0,80	0,16	—	0	0	53	9
4 : 1	180—185	1,00	0,25	0,82	0	0	52	9
3 : 1	210	0,90	0,30	0,75	0	0	52,5	9,5
1 : 1	192—202	0,43	0,43	0,33	22	2	29	22
К а т а л и з а т о р № 3 железный, осажденный								
3 : 1	220—230	0,60	0,18	0,45	0	0	5	43
2 : 1	230—240	0,62	0,36	0,42	14	0	4	22
1 : 1	205—210	0,46	0,40	0,50	48	0	2	14

Большое значение в синтезе гидродимеров, наряду с другими факторами, имеет также степень разогрева катализатора и длительность разогрева его. Разогрев наблюдается при всех условиях опытов, но смола и сажа отлагаются лишь при малых пропорциях водорода.

Было отмечено также, что контакты, работающие на изо- или псевдобутилене с результатами, приведенными в таблицах (настоящей и предыдущей работ), начинают так работать не сразу, а спустя несколько часов. В первое же время и оптимальные для образования гидродимеров контакты дают этилен.

Выводы. 1. В результате большого числа опытов установлено, что при гидродимеризации ацетилена под атмосферным давлением и при 170° изобутилен является лабильной формой и преимущественно в этих условиях (и над тем же катализатором) образуются: псевдобутилен (с выходом в 80%) и жидкие продукты полимеризации с выходом в 10—12% на ацетилен.

2. Показано, что образование этилена по обычной реакции может быть снижено до 5—10%.

Поступило
2 VII 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. И. Анцус и А. Д. Петров, ДАН, 53, № 7, 623 (1946). ² А. Д. Петров и Л. И. Анцус, ЖФХ, 14, № 9—10 (1940).