

ХИМИЯ

Р. Д. ОБОЛЕНЦЕВ и Н. Н. ГРЯЗЕВ

ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ, ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ,
ДИОКСАНА И АЦЕТАЛЯ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ В ПРИСУТСТВИИ
АЛЮМОСИЛИКАТНОГО КАТАЛИЗАТОРА

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 5 V 1950)

Превращения углеводородов в присутствии алюмосиликатов описаны в ряде работ. Значительно меньше изучен вопрос о поведении в присутствии алюмосиликатов других органических соединений и, в частности, кислородсодержащих.

В настоящей работе изучались контактные превращения этиленгликоля, диэтленгликоля, диоксана и ацетала этиленгликоля над алюмосиликатным катализатором при температурах 250, 300, 350 и 400°. Опыты проводились при атмосферном давлении на установке проточного типа, аналогичной описанной ранее одним из нас (1). В качестве катализатора был использован синтетический алюмосиликат. Объемная скорость подачи продукта во всех опытах была 1 об/об кат. час.

Исходные для опытов продукты имели следующие константы: этиленгликоль — т. кип. 197° (760 мм), $d_4^{20} = 1,1140$, $n_D^{20} = 1,43146$; диэтленгликоль — т. кип. 134° (15 мм), т. кип. 243,7° (760 мм), т. пл. —10,0°, $d_4^{20} = 1,1196$, $n_D^{20} = 1,4465$; диоксан — т. кип. 101—102° (760 мм), т. пл. +11,0°, $d_4^{20} = 1,0333$; ацеталь этиленгликоля — т. кип. 83—84° (760 мм), $n_D^{20} = 1,3951$.

В результате опытов образовывались газообразные и жидкие продукты, а также кокс. В сводной табл. 1 приведены материальные балансы некоторых опытов с этиленгликолем, диэтленгликолем, диоксаном и ацеталем.

Газообразные продукты, полученные в результате опытов, подвергались низкотемпературной ректификации. Жидкие продукты, состоящие из водного и маслянистого слоев, подвергались перегонке на колонке, эквивалентной 32 теоретическим тарелкам. Отбор фракции производился до температуры 85°, после чего в перегонный кубик добавлялся бензол. При дальнейшей разгонке отгонялась азеотропная смесь вода — бензол (при температуре 69°). После отгонки воды и бензола производился дальнейший отбор фракций, кипящих выше 85°.

При исследовании отдельных фракций удалось идентифицировать этиленгликоль, диэтленгликоль, воду, диоксан, ацеталь этиленгликоля, уксусную кислоту, ацетальдегид и параацетальдегид. Вода определялась карбидным методом. Для диоксана были получены производные с бромом и иодом. При обработке ацетала этиленгликоля разбавленной серной кислотой отогнался ацетальдегид: 2,4-динитрофенилгидразон ацетальдегида имел т. пл. 146—147°, димедон — т. пл. 140°. Уксусная кислота титровалась 0,1 N раствором едкого натра. Была получена

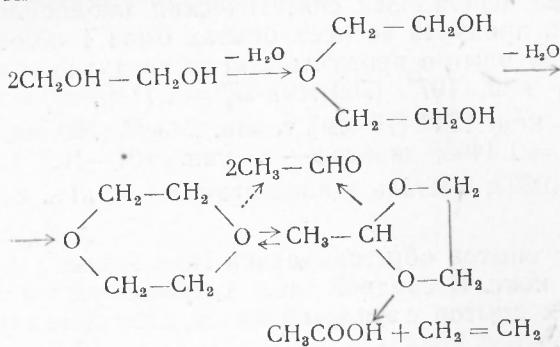
Таблица 1

Материальные балансы некоторых опы-
тов с этиленгликолем, диэтленглико-
лем, диоксаном и апеталем этиленгликоля

Исходные продукты	Т-ра в °C	№ опытов	Весовые %		
			газ	катализат	кокс
Этиленгликоль . .	300	13	1,7	97,1	1,2
	400	5	3,4	90,0	5,3
Диэтиленгликоль .	250	12	0,3	98,3	1,4
	300	1	2,1	92,3	5,6
Диоксан	350	11	3,8	90,7	5,5
	400	10	6,3	88,0	5,7
Этиленацеталь .	300	18	3,6	94,1	2,5
	400	19	30,8	51,2	18,0
Этиленгликоль . .	350	23	16,2	54,0	29,8

серебряная соль уксусной кислоты. Для ацетальдегида были получены производные с 2,4-динитрофенилгидразином и димедоном. Параацетальдегид не давал осадка с димедоном. При действии на параацетальдегид небольших количеств серной кислоты при нагревании он деполимеризовался до ацетальдегида (2,4-динитрофенилгидразон — т. пл. 146°, димедон — т. пл. 139,5°). Характеристика отдельных продуктов реакции дана в табл. 2.

Данные о выходе главнейших продуктов реакций, в молях на 100 мол исходного продукта, представлены в табл. 3. Мы полагаем, что эти данные позволяют считать обоснованной следующую схему превращений этиленгликоля над алюмосиликатным катализатором:



Все звенья этой схемы, как следует из табл. 3, экспериментально проверены, причем нами установлено отсутствие окиси этилена в продуктах превращения этиленгликоля. Помимо этого, нами экспериментально доказана обратимость реакции изомеризации диоксана в ацеталь этиленгликоля, которая сопровождается заметным распадом ацетала этиленгликоля и диоксана в ацетальдегид и, кроме того, распадом ацетала в уксусную кислоту и этилен.

Побочными реакциями, не включенными в схему, являются: распад ацетальдегида на метан и окись углерода, распад уксусной кислоты, диспропорционирование водорода и др.

Следует отметить, что над алюмосиликатным катализатором из этиленгликоля и диэтиленгликоля можно получить диоксан и ацеталь этиленгликоля в самых разнообразных соотношениях, в зависимости от температуры.

К моменту окончания данной работы были опубликованы Ю. К. Юрьевым, К. Ю. Новицким и Э. В. Кухарской⁽²⁾ результаты превращения

Таблица 2

Характеристика продуктов превращения этиленгликоля, диэтиленгликоля, диоксана и ацетала этиленгликоля

Исходные продукты	Продукты превращения	Характеристика продуктов превращения					
		т. кип. в °С/мм рт. ст.	т. пл. в °С	d_4^{20} и n_D^{20}	П р о и з в о д н ы е		
Этиленгликоль	Диэтенгликоль	135—138/15	—10,4	$n_D^{20} = 1,4471$	С ₄ H ₈ O ₂ Br ₂ , т. пл. 65—65,5°, C ₄ H ₈ O ₄ I ₂ , т. пл. 84		
	Диоксан	100—102/753	+10,5	$d_4^{20} = 1,0340$			
	Ацеталь этиленгликоля	—	—	$d_4^{20} = 0,9831$			
	Уксусная кислота	83/760	—	—			
	Ацетальдегид	145—120/760	—	—			
	Ацеталь этиленгликоля	19—20/760	—	—			
	Диоксан	101—102/760	+11,1	$d_4^{20} = 1,0331$			
	Ацеталь этиленгликоля	82—83/760	—	$d_4^{20} = 0,9825$			
	Уксусная кислота	145—120/760	—	—			
	Ацетальдегид	20—21/760	—	—			
	Параацетальдегид	124—126/766	—	—			
Диоксан	Ацеталь этиленгликоля	83—84/760	—	$n_4^{20} = 1,3951$	Деполимеризуется до ацетальдегида		
	Уксусная кислота	145—120/760	—	—	Получена серебряная соль		
	Ацетальдегид	20—22/760	—	—	а) т. пл. 146,5°, б) т. пл. 140°*		
Диоксан	Диоксан	100—101/760	+10,9	$d_4^{20} = 1,0340$	С ₄ H ₈ O ₂ Br ₂ , т. пл. 66°		
	Уксусная кислота	105—120/760	—	—	C ₄ H ₈ COOAg. Найдено 9%.		
Ацеталь этиленгликоля	Ацетальдегид	20—21/760	—	—	Ag 64,25		
	Ацеталь этиленгликоля	—	—	—	а) т. пл. 146°*		

* а) т. пл. 2,4-дinitрофенилгидразона, б) т. пл. — димедона.

Таблица 3

Превращения этиленгликоля, диэтиленгликоля, диоксана и ацетала этиленгликоля в различные продукты

Исходные продукты	№№ опытов	Т-ра в °C	В молях на 100 мол. исходного продукта				
			диэтилен- гликоль	вода	диоксан	ацеталь этилен- гликоля	этилен
Этиленгликоль	13	300	2,5	70,0	40,0	4,5	2,5
	5	400	2,3	76,5	31,7	14,4	6,5
Диэтиленгликоль	12	250	—	30,0	6,7	13,5	0,3
	1	300	—	49,9	11,9	11,9	4,5
	11	350	—	88,2	32,2	6,5	10,0
	10	400	—	78,8	18,5	10,2	15,5
Диоксан	18	300	—	—	—	19,5	9,5
Ацеталь этиленгликоля	23	350	—	—	19,8	—	36,4

Таблица 3 (продолжение)

Исходные продукты	№№ опытов	Т-ра в °C	В молях на 100 мол. исходного продукта					
			CH ₃ COOH	ацеталь- дегид	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
Этиленгликоль	13	300	0,2	22,3	2,0	0,3	0,2	0,1
	5	400	0,8	14,4	1,5	1,2	0,8	0,7
Диэтиленгликоль	12	250	0,1	12,9	2,2	—	—	0,3
	1	300	2,0	27,7	0,3	—	—	1,4
	11	350	2,3	35,0	0,2	0,1	0,4	0,4
	10	400	4,1	17,5	0,01	0,4	0,4	0,2
Диоксан	18	300	8,0	7,2	2,5	3,8	2,5	0,7
Ацеталь этиленгликоля	23	350	12,4	23,0	4,1	1,0	7,6	4,9

диэтиленгликоля в диоксан над алюмосиликатом (выход диоксана при 200° 88,5%). Поставив опыты в условиях, описанных цитируемыми авторами, но в присутствии нашего алюмосиликатного катализатора, нам не удалось получить диоксан. В этом опыте происходило образование лишь небольших количеств ацетальдегида.

Научно-исследовательский институт химии
Саратовского государственного университета
им. Н. Г. Чернышевского

Поступило
5 V 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Р. Д. Оболенцев, ЖПХ, № 2, 157 (1949). ² Ю. К. Юрьев, К. Ю. Новицкий и Э. В. Кухарская, ДАН, 68, № 3 (1949).