

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA

(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(21) PV 7310-85
(22) Přihlášeno 14. 10. 85

(40) Zveřejněno 16. 08. 88
(45) Vydáno 24. 09. 90.
(88) 835093, 10. 05. 79, SU

(11) 266243

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 43/15,
C 07 C 41/06

(75)
Autor vynálezu

AGRE BORIS ARKAĐJEVIČ, TABER ANATOLIJ MARKOVIŠ,
PRESNOV ALEXANDR JEVGEŇJEVIČ, TEMKIN OLEG NAUMOVICH,
ŠESTAKOV GENNADIJ KONSTANTINOVICH, MIROPOLSKAJA MARIJA
ALEXANDROVNA, SAMOCHVALOV GLEB IVANOVICH, MOSKVA,
BEREGOVYCH VALERIJ VASILJEVIČ, ŠČELKOVO, KALEČIC IGOR
VADIMOVICH, ČERNYCH SERGEJ PROKOPJEVIČ, MOSKVA, (SU)

(54)

Způsob získávání 2-alkoxypropenu

(57) Způsob získávání 2-alkoxypropenu
vzájemným působením C₁-C₂ alifatických
alkoholů s allenem nebo směsí allenu s
methylacetylenem za přítomnosti žíravého
louhu při teplotě 150 až 240 °C a tlaku
4,2 až 6,3 MPa po dobu 2,5 až 4 hodin.

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

Заявлено: 10.05.79

Заявка: № 2765706/23-04

МКИ³ С 07 С 43/15; С 07 С 41/06

Авторы: Б.А.Агрэ, А.М.Табер, А.Е.Преснов, О.Н.Темкин, Г.К.Шестаков, М.А.Миропольская, Г.И.Самохвалов, В.В.Береговых, И.В.Калечиц и С.П.Черных

Заявитель: авторы

Название изобретения: СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 2-АЛКОКСИПРОПЕНОВ

Данное изобретение относится к способу получения 2-алкоксипропенов, которые представляют собой интерес для синтеза псевдоионов - полупродуктов при получении жирорастворимых витаминов, например, А, Е и К₁.

Кроме того, 2-алкоксипропены могут быть использованы в производстве красителей, например, для пищевой, фармацевтической и парфюмерной промышленности.

Известен способ получения 2-алкоксипропенов путем каталитического пиролиза соответствующих диалкоксикеталей ацетона в присутствии окиси алюминия, модифицированной едким натром. Процесс проводят при 350°C (1).

Способ характеризуется использованием сравнительно труднодоступных и дефицитных диалкоксиацеталей.

Наиболее близким способом к предложенному является способ получения 2-алкоксипропенов взаимодействием метилацетиленом с алифатическими спиртами С₁-С₃ в присутствии едкого калия в качестве катализатора. Процесс ведут при температуре 220-225°C при давлении 41-42 атм. в течение 18 часов.

Исходные реагенты берут в следующих соотношениях (моль):

Метилацетилен	1,4
Спирт	1
Катализатор	0,16,
выход для 2-метоксипропена - 30%, 2-этоксипропена - 30,2%.	

Способ характеризуется сравнительно низким выходом целевого продукта при большой продолжительности процесса.

Целью данного изобретения является увеличение выхода целевого продукта и интенсификация процесса.

Поставленная цель достигается способом получения 2-алкоксипропенов взаимодействием C_1 - C_2 алифатических спиртов с алленом или алленом в смеси с метилацетиленом в течение 2,5-4 часов в присутствии катализатора едкой щелочи при температуре 190 - 240°C и давлении 41 - 62 атм.

Отличительными особенностями описываемого способа является использование в качестве одного из исходных аллена или аллена в смеси с метилацетиленом, и поведение процесса в течение 2,5-4 часов при температуре 190-240°C и давлении 41-62 атм.

В качестве исходного сырья - смеси аллена с метилацетиленом (МАФ) можно использовать фракцию термической переработки углеводородного сырья состава: метилацетилен - 45%, аллен - 30%, пропан - 20%, пропилен - 5%, пропан и пропилен добавляют в соответствии с требованием техники безопасности в качестве инертного разбавителя.

Предложенный способ позволяет увеличить выход целевого продукта до 61 - 95 мас.%, при одновременном сокращении продолжительности процесса в 2,6 раза, расхода катализатора в 3 раза.

Способ получения иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1.

Способ получения 2-метоксипропена проводят в качающемся автоклаве с электроподогревом со скоростью перемешивания 150 об/мин.

В автоклав вносят навеску щелочи 1,7 г (0,03 м) КОН, метилового спирта 10 г (0,312 м), 12,5 г (0,312 м) аллена, после чего его нагревают до температуры проведения процесса 190°C в течение 2,5 часов. По окончании реакции из охлажденного до минус 10°C удаляют непрореагировавший газ, который собирают в ловушку, взвешивают и анализируют. После чего из автоклава перегоняют жидкую фракцию, которую собирают в охлаждаемый приемник и анализируют методом ГЖХ. По разнице веса загруженной и извлеченной смеси определяют количество смол.

По данным газожидкостной хроматографии состав реакционной смеси, г:

Аллен	3,64
2-Метоксипропен	14,09
Ацетон	0,40
Метанол	2,91
Диметилкетальацетон	0,41
Смола	0,90
Вес перегнанной фракции	21,6

Конверсия по метанолу составляет 70,9%, селективность - 88,3%, выход по метоксипропену равен 62,6%.

Выделенный 2-метоксипропен идентифицирован методом ГЖХ и физикохимическими параметрами $T^{\circ}C_{кип.} = 37 - 39^{\circ}C$; $n_D^{20} 1,3738$; $d_4^{20} 0,77$ г/см³, что соответствует литературным данным.

Пример 2.

Способ получения 2-метоксипропена. Способ проводят как в примере 1, но берут 12,5 г МАФ. Состав реакционной смеси (г):

МАФ	5,26
2-Метоксипропен	11,16
Ацетон	0,41
Метанол	4,21
Диметилкетальацетона	0,46
Смола	0,90
Вес перегнанной фракции	21,6

Конверсия по метанолу составляет 57,9%, селективность 85,7%, выход по 2-метоксипропену равен 49,6%.

Выделенный 2-метоксипропен идентифицирован как в примере 1.

П р и м е р 3.

Получение 2-метоксипропена осуществляют нагреванием 10 г (0,312 м) метилового спирта, 12,5 г (0,312 м) метилацетилена и 1,7 г (0,03 м) КОН в качающемся автоклаве при 190°C в течение 2,5 часов при 41 ат. Затем реакционную массу извлекают из автоклава и разгоняют. По данным ГЖХ состав реакционной смеси следующий (г):

Метилацетилен	6,25
2-Метоксипропен	8,91
Ацетон	0,40
Метанол	5,00
Диметилкетальацетона	0,64
Смола	1,30
Вес перегнанной фракции	21,20

Конверсия по метанолу составляет 50%, селективность - 79,2%, выход по 2-метоксипропену равен 39,6%.

Выделенный 2-метоксипропен идентифицирован как в примере 1.

П р и м е р 4.

Получение 2-метоксипропена осуществляют нагреванием 10 г (0,312 м) метилового спирта, 12,5 г (0,312 м) МАФ и 1,7 г (0,03 м) КОН в качающемся автоклаве при 240°C в течение 2,5 часов и при давлении 62 атм. Затем реакционную массу извлекают из автоклава и разгоняют. По данным ГЖХ состав реакционной смеси следующий (г):

МАФ	4,2
2-Метоксипропен	12,7
Ацетон	0,3
Метанол	3,9
Диметилкетальацетона	0,4
Смола	1,0
Вес перегнанной фракции	21,5

Конверсия по метанолу составляет 61%, селективность - 88,2%, выход по 2-метоксипропену равен 53,8%.

Выделенный 2-метоксипропен идентифицирован как в примере 1.

П р и м е р 5.

Способ получения 2-метоксипропена проводят как в примере 4, но берут 12,5 г аллена. Состав реакционной смеси, (г):

Аллен	4,30
2-Метоксипропен	13,7
Ацетон	0,1
Метанол	3,4
Диметилкетальацетона	0,2
Смола	0,8
Вес перегнанной фракции	21,7

Конверсия по метанолу составляет 66%, селективность - 92,6%, выход по 2-метоксипропену равен 53,8%.

Выделенный 2-метоксипропен идентифицирован как в примере 1.

2-Этоксипропен получают аналогично примеру 1 в течение 7 часов при температуре 210°C и давлении 24 атм с выходом 61,6%; $T^{\circ}_{\text{кип.}} = 62^{\circ}\text{C}$, $n_D^{20} 1,3929$.

П р и м е р 6 (сравнительный).

Получение 2-метоксипропена осуществляют нагреванием 10 г (0,312 м) метанола, 12,5 г (0,312 м) метилацетилена и 1,7 г (0,03 м) КОН в качающемся

автоклаве при 190°C в течение 4 часов при давлении 41 ат: Затем реакционную массу извлекают из автоклава и разгоняют. По данным ГЖХ состав реакционной смеси следующий (г):

Метилацетилен	5,6
2-Метоксипропен	10,8
Ацетон	0,1
Метанол	4,5
Диметилкетальацетона	0,1
Смола	1,4
Вес перегнанной фракции	21,1

Конверсия по метанолу составляет 55%, селективность - 87,1%, выход по 2-метоксипропену - 47,9%.

Выделенный 2-метоксипропен идентифицирован как в примере 1.

Пример 7.

Получение 2-метоксипропена проводят аналогично примеру 6, но берут 12,5 г МАФ. Состав реакционной смеси (г):

МАФ	3,4
2-Метоксипропен	16,2
Ацетон	0,0
Метанол	2,8
Диметилкетальацетона	0,1
Смола	0,9
Вес перегнанной фракции	21,6

Конверсия по метанолу составляет 72%, селективность - 04,2%, выход по 2-метоксипропену равен 67,8%.

Выделенный 2-метоксипропен идентифицирован как в примере 1.

Пример 8.

Способ получения 2-метоксипропена осуществляют аналогично примеру 6, но используют 12,5 г аллена. Состав реакционной смеси (г):

Аллен	0,2
2-Метоксипропен	20,98
Ацетон	0,1
Метанол	0,16
Диметилкетальацетона	0,1
Смола	0,94
Вес перегнанной фракции	21,56

Конверсия по метанолу составляет 98,4%, селективность - 94,9%, выход по 2-метоксипропену равен 93,4%.

Выделенный 2-метоксипропен идентифицирован как в примере 1.

Примеры показывают, что максимальный выход в предлагаемом способе достигают при использовании 62,6% аллена и времени реакции 2,5, либо 93,4% аллена и времени реакции 4 ч, дальнейшее увеличение продолжительности процесса до 5,6 ч ведет к смолообразованию.

Использование смеси аллена с метилацетиленом обеспечивает достижение выхода 49,6% и 67,8% при тех же временах контакта.

Сравнительный пример иллюстрирует, что выходы в тех же условиях составляют только 39,6% и 47,9%.

Следует отметить, что в указанных условиях с алленом и смеси аллена с метилацетиленом процесс протекает наиболее селективно. При использовании метилацетилена селективность падает за счет смолообразования.

При более низких температурах процесс протекает менее эффективно, а увеличение свыше 240°C приводит к падению выхода из-за снижения селективности.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения 2-алкоксипропенов взаимодействием C_1-C_2 алифатических спиртов с непредельным углеводородом в присутствии катализатора едкой щелочи при повышенной температуре и давлении, отличающийся тем, что, с целью увеличения выхода целевого продукта и интенсификации процесса, в качестве непредельного углеводорода используют аллен или аллен в смеси с метилацетиленом, и процесс ведут в течение 2,5-4 ч при температуре 190 - 240°C и давлении 41-62 атм.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе:

1. SU, A; 273813.
2. Журнал общей химии, № 23, 1953 (Москва, М.Ф.Шостаковский, Е.П.Грачева "Синтез α -замещенных виниловых эфиров", с. 1153).

РЕФЕРАТ

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 2-АЛКОКСИПРОПЕНОВ

Способ получения 2-алкоксипропенов заключается во взаимодействии C_1-C_2 алифатических спиртов с алленом или алленом в смеси с метилацетиленом в присутствии едкой щелочи при температуре 190-240°C и давлении 41-62 атм в течение 2,5-4 ч.

Признано изобретением по результатам экспертизы, осуществленной Государственным Комитетом СССР по делам изобретений и открытий.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob získávání 2-alkoxypropenů vzájemným působením $C_1 - C_2$ alifatických alkoholů s nenasyceným uhlovodíkem za přítomnosti katalyzátoru žíravého louhu při zvýšené teplotě a tlaku, vyznačující se tím, že pro zvýšení produkce výstupního produktu a intenzifikaci procesu se jako nenasycený uhlovodík používá allen nebo směs allenu s metylacetylenem a proces probíhá po dobu 2,5 až 4 h při teplotě 190 až 240 °C a tlaku 4,2 až 6,3 MPa.