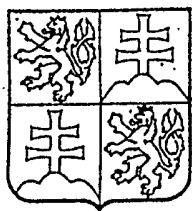


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

268 777

(21) PV 7060-85
(22) Přihlášeno 02 10 85

(40) Zveřejněno 11 04 89
(45) Vydáno 20 01 92
(89) 1003509, 27 02 81, SU

(11)

(13) B1

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

(75)
Autor vynálezu

TEMKIN OLEG NAUMIVIČ,
ŠESTAKOV GENNADIJ KONSTANTINovič,
KALEČIC IGOR VADIMovič,
TABER ANATOLIJ MARKovič,
KUPRIJANOVA LJUDMILA DENISOVNA,
ANOCHINA NATALJA IVANOVNA, MOSKVA. (SU)

(54)

Způsob výroby izopropenylových etherů

(57) Způsob získávání isopropenylet-
herů spočívá v reakci C₁-C₂ alifatických
ethanolů s methylacetylenem nebo allenem
nebo se směsí methylacetylenu s allenem
v přítomnosti Zn/NO₃/2 na aktivním uhlí
nebo silikagelu při teplotě 200 až 275 °C.

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

Кроме того, изопропениловые эфиры могут быть использованы в производстве красителей, например для пищевой, фармацевтической и парфюмерной промышленности.

Известен способ получения изопропениловых эфиров взаимодействием метилацетиленом с алифатическими спиртами С₁-С₂ в присутствии едкого кали в качестве катализатора. Процесс ведут при температуре 220-225°C, при давлении 41-42 ат. в течение 18 часов.

Выход для 2-метоксипропена - 30%, 2-этоксипропена 30,2% (1).

Данный способ характеризуется сравнительно низким выходом целевого продукта при большой продолжительности процесса.

Наиболее близким к предложенному является способ получения изопропениловых эфиров взаимодействием аллена или аллена в смеси с метилацетиленом с С₁-С₂ алифатическими спиртами при температуре 190-240°C и давлении 41-62 ат. в течение 2,5-4 часов в присутствии едкой щелочи в качестве катализатора. Выход целевого продукта 53,8-93,4%, селективность 85-94% (2).

Известный способ требует высоких давлений (41-62 ат.) и предусматривает периодическое осуществление процесса.

Извлечение катализатора из куба ректификацией неизбежно приведет к появлению загрязненных сточных вод.

Целью данного изобретения является упрощение процесса.

Поставленная цель достигается способом получения изопропениловых эфиров общей формулы:

$$\text{CH}_3 - \underset{\text{OR}}{\text{CH}} = \text{CH}_2, \text{ где } R - \text{CH}_3, \text{ C}_2\text{H}_5, \text{ взаимодействием С}_1\text{-С}_2 \text{ алифатических спиртов}$$

с метилацетиленом, или алленом со смесью метилацетиленом с алленом при температуре 200-275°C в присутствии катализатора Zn(NO₃)₂ на активированном угле или силикагеле.

Отличительная особенность предложенного способа состоит в том, что в качестве катализатора используют Zn(NO₃)₂ на активированном угле или силикагеле, и процесс ведут при температуре 200-275°C. Конверсия 87%, выход конечного продукта 37-59%.

Предложенный способ позволяет вести процесс при атмосферном давлении, что упрощает и уменьшает взрывоопасность процесса.

Кроме того, использование гетерогенного катализатора не требует специальных стадий выделения катализатора.

Катализатор легко поддается регенерации (прокалка в токе воздуха) и может использоваться многократно.

Способ заключается в том, что в реактор, помещенный в термостат загружают катализатор. Зоны нагрева состоят из нагревателя, испарителя и каталитической трубки из кварца диаметром 25 мм и длиной 200 мм. Метилацетилен или аллен, или смесь метилацетиленом и аллена, а также алифатический спирт С₁-С₂ в виде паров подают в каталитическую трубку. Продукт присоединения, охлаждаемый углекислотой, собирают в ловушку и анализируют с помощью ГЖХ.

Данное изобретение иллюстрируется нижеприведенными примерами.

Пример 1.

В помещенный в термостат реактор загружают 30 мас.% Zn(NO₃)₂ на угле. Метанол и метилацетилен в виде паров подают в реактор. Продукты конденсируют в холодильнике и анализируют с помощью ГЖХ. Объемная скорость 150 час⁻¹, температура 200°C, выход метилизопропенилового эфира (МИПЭ) 49%, производительность 19 г/л кат.ч. Целевой продукт выделяют обычной разгонкой при Р = 1 ат., t_{кип} = 35-37°C, d₄²⁰ = 0,770, n_D²⁰ = 1,3738.

Пример 2.

В условиях, описанных в примере 1, в реактор загружают Zn(NO₃)₂ на угле. Метанол и метилацетилен-алленовую фракцию в составе 60% метилацетиленом и 40% аллена и метанол в виде паров подают в реактор. Объемная скорость 150 час⁻¹, температура 225°C, выход МИПЭ 60%.

производительность 42 г/л кат.ч.

Пример 3.

В условиях, описанных в примере 1, в реактор загружают 30 мас.% $Zn(NO_3)_2$ на угле. Метилацетилен-алленовую фракцию и метанол подают в реактор в виде паров. Объемная скорость 150 час^{-1} , температура 275°C , выход МИПЭ 90%, производительность 62 г/л кат. ч.

Пример 4.

В условиях, описанных в примере 1, метанол и метилацетилен в виде паров подают в реактор. В качестве катализатора используют 30 мас.% $Zn(NO_3)_2$ на угле. Объемная скорость 150 час^{-1} , температура 275°C , выход МИПЭ 98%, производительность 34 г/л кат. ч.

Пример 5.

В условиях, описанных в примере 1, в реактор загружают 32 мас.% $Zn(NO_3)_2$ на силикагеле. Объемная скорость 150 час^{-1} , температура 275°C , выход МИПЭ 97%, производительность 65,5 г/л кат.ч.

Пример 6.

В условиях описанных в примере 1, в реактор загружают 30 мас.% $Zn(NO_3)_2$ на силикагеле. Аллен и метанол в виде паров подают в реактор. Объемная скорость 150 час^{-1} , температура 275°C , выход МИПЭ 98%, производительность 48 г/л кат. ч.

Пример 7.

В условиях описанных в примере 1, в реактор загружают 30 мас.% $Zn(NO_3)_2$ на силикагеле. Метилацетилен и этанол в виде паров подают в реактор. Объемная скорость 150 час^{-1} , температура 225° , соотношение метилацетилен-спирт = 1:1,5, выход этилизопропенилового эфира (ЭИПЭ) 97%, производительность 25 г/л кат. ч.

Пример 8.

В помещенный в термостат реактор загружают катализатор 25 мас.% $Zn(NO_3)_2$ на угле. Метанол и метилацетилен-алленовую фракцию подают в реактор. Продукты конденсируют в холодильнике и анализируют с помощью ГЖХ. Объемная скорость 150 час^{-1} , температура 275°C , выход метилизопропенилового эфира (МИПЭ) 78%, производительность 38 г-л кат. ч.

Пример 9.

В условиях описанных в примере 1, в реактор загружают катализатор 30 мас.% $Zn(NO_3)_2$ на угле. Метанол и метилацетилен-алленовую фракцию в виде паров подают в реактор. Объемная скорость 150 час^{-1} , $T = 275^\circ\text{C}$, выхода МИПЭ 98%, производительность 62,4 г/л кат. ч.

Пример 10.

В условиях описанных в примере 1, в реактор загружают катализатор 32 мас.% $Zn(NO_3)_2$ на угле. Метанол и метилацетилен-алленовую фракцию (МАФ) в виде паров подают в реактор. Объемная скорость 150 час^{-1} , $T = 275^\circ\text{C}$, выход МИПЭ 98,5%, производительность 63,1 г/л кат. ч.

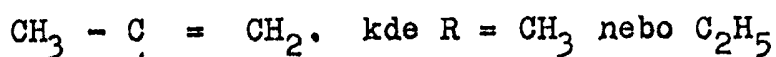
Пример 11.

В условиях описанных в примере 1, в реактор загружают катализатор 35 мас.% $Zn(NO_3)_2$ на угле. Метанол и метилацетилен-алленовую фракцию (МАФ) подают в виде паров в реактор. Объемная скорость 150 час^{-1} , выход МИПЭ 84%, производительность 44,5 г/л кат. ч.

PŘEDMĚT

VYNÁLEZU

Způsob získávání isopropenyletherů obecného vzorce:



OR
vzájemným působením C_1 až C_2 alifatických alkoholů na methylacetylen nebo allen, nebo se směsí methylacetylénu s allenem při zvýšené teplotě v přítomnosti katalyzátoru, vyznačující se tím, že se jako katalyzátor používá dusičnan zinečnatý na aktivním uhlí nebo silikagelu, a proces se provádí při teplotě 200 až 275 °C.