



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

ДЛЯ СЛУЖЕБНОГО ПОЛЬЗОВАНИЯ ЭКЗ. № 000000

(19) **SU** (11) **1563171** **A1**

(51)5 C 07 C 11/22, 7/11

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГКНТ СССР

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 4375205/23-04

(22) 02.02.88

(72)* А.П. Воронков, В.А. Кейда
и Е.А. Черепнов

(53) 547.317.8(088.8)

(56) Авторское свидетельство СССР
№ 1223593, кл. C 07 C 11/22, 1984
(непублик.).

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ДИАЦЕТИЛЕНА

(57) Изобретение касается производства углеводородов, в частности концентрированных растворов диацетиленов для синтеза алкадинов с сопряженными связями, что может быть использовано в нефтехимии. Цель - упрощение процесса. Последний ведут абсорбцией ди-

2
ацетиленов из газов термоокислительного пиролиза природного газа с помощью N-метилпирролидона-2 с последующим выделением концентрированных растворов диацетиленов из абсорбата путем смешивания последнего с водой или водным (лучше насыщенным) раствором галогенида щелочного металла при их массовом соотношении 1:(2-5). Далее после отстоя смеси разделяют органический и водный слои. Эти условия позволяют получать растворы диацетиленов с содержанием его до 58,7% при исключении использования дополнительного количества чистого N-метилпирролидона-2, необходимого для абсорбции десорбированного диацетиленов. 1 з.п. ф-лы, 3 табл.

Изобретение относится к области органической химии, в частности к способам получения концентрированных растворов диацетиленов, использующихся, например, для синтеза алкадинов с сопряженными связями.

Цель изобретения - упрощение процесса получения концентрированных растворов диацетиленов за счет исключения использования в способе большого перепада температур и работ с газообразным диацетиленом.

Изобретение иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1. В делительную воронку емкостью 200 мл загружают 20 г раствора диацетиленов в N-метилпирролидоне-2, или твердого комплекс-

ного соединения диацетиленов с N-метилпирролидоном, отделенного от абсорбата диацетиленов в N-метилпирролидоне-2, или смеси твердого комплекса диацетиленов в N-метилпирролидоне-2 и раствора диацетиленов в N-метилпирролидоне-2, полученных абсорбцией диацетиленов из топливного газа (топливный газ - отход производства ацетиленов термоокислительным пиролизом природного газа) N-метилпирролидоном-2 при 0°C в течение 2 ч (твердое комплексное соединение получали после фильтрации полученного абсорбата) и имеющих состав, приведенный в табл. 1. Далее прибавляют рассчитанное количество воды с учетом достижения массового

(19) **SU** (11) **1563171** **A1**

соотношения исходного абсорбата и воды 1:(2-5)

Воронку со смесью встряхивают в течение примерно 1 мин, смеси дают отстояться до четкого расслоения и отделяют водный слой от органического. Органический слой анализируют методом газожидкостной распределительной хроматографии. Результаты опытов представлены в табл. 2. Полученный органический слой представляет собой концентрированный раствор диацетиленов. 5 10

Пример 2. Концентрированные растворы диацетилена в N-метилпирролидоне-2 получают в условиях примера 1, но вместо воды используют водные растворы галогенидов щелочных металлов, содержащих 1-36,0 г NaCl (36 г NaCl - это насыщенный раствор) или до 65,2 г KBr. Результаты опытов представлены в табл. 3. 15 20

Выбор пределов массового соотношения исходного абсорбата и воды или водного раствора галогенидов щелочных металлов, используемых для обработки, равных 1:(2-5), объясняется тем, что в этом интервале содержание диацетилена в органическом слое является наибольшим и составляет 33,4-58,7 мас.%, т.е. превышает содержание диацетилена в исходном, наиболее концентрированном виде сырья, например в твердом комплексном соединении диацетилена с N-метилпирролидоном-2, в 1,5-2 раза. 25 30 35

При соотношении указанных компонентов менее 1:2 содержание воды в органическом слое повышается и составляет более 0,5 мас.%, что нежелательно, так как использование такого абсорбата диацетилена, например, в синтезе алкадинов C_5-C_8 с сопряженными связями приводит к перерасходу щелочного металла, уменьшению выхода целевого продукта и увеличению полимерообразования. При использовании соотношений, превышающих 1:5, снижается абсолютное 40 45

количество диацетилена в получаемом растворе - органическом слое. Использование водного раствора неорганической соли с концентрациями от минимально возможных до его насыщения позволяет получать растворы диацетилена (органический слой) с содержанием диацетилена 33,61-42,64 мас.%. 5 10

Использование предлагаемого способа позволяет получать высококонцентрированные растворы диацетилена с содержанием последнего до 58,7 мас.% (в зависимости от содержания диацетилена в исходном абсорбате), пригодные для тонкого органического синтеза, например синтеза алкадинов C_5-C_8 с сопряженными связями; исключить использование дополнительного количества чистого N-метилпирролидона-2, необходимого для абсорбции десорбированного диацетилена, и исключить работу с газобразным диацетиленом. 15 20 25

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

1. Способ получения концентрированных растворов диацетилена путем абсорбции диацетилена из газов термоокислительного пиролиза природного газа N-метилпирролидоном-2 при пониженной температуре с последующим выделением концентрированных растворов диацетилена из абсорбата, отличающийся тем, что, с целью упрощения технологии процесса, выделение концентрированных растворов диацетилена проводят путем смешивания абсорбата с водой или водным раствором галогенида щелочного металла при массовом соотношении абсорбата и воды или водного раствора галогенида щелочного металла 1:(2-5), последующего отстоя смеси и разделения ее на органический и водный слой. 30 35 40 45

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что используют насыщенный водный раствор галогенида щелочного металла. 50

Т а б л и ц а 1

Компонент	Раствор диацетилена в N-метилпирролидоне-2, мас. %	Смесь твердого комплексного соединения диацетилена с N-метилпирролидоном-2 и раствором диацетилена в N-метилпирролидоне-2, мас. %	Твердое комплексное соединение диацетилена с N-метилпирролидоном-2, мас. %
Диацетилен	12,0-26,0	26,0-29,0	31,0-33,0
Вода	До 0,5	До 0,5	До 0,3
Бензол	5,0-14,0	5,0-12,0	1,0-5,0
N-Метилпирролидон-2	35,0-78,0	57,0-63,0	63,0-66,0
Гомологи оксипиридина	До 1,0	До 0,7	До 0,5
Прочие примеси	До 3,5	До 3,0	До 3,0

Т а б л и ц а 2

Результаты опытов по получению концентрированных растворов диэтилена при использовании воды для обработки исходного абсорбата

№ п/п	Исходный абсорбат	Содержание диэтилена в исходном абсорбате, мас. %	Количество		Массовое соотношение исходного абсорбата и воды	Получено		Состав органического слоя, мас. %						Состав водного слоя, мас. %		
			исходного абсорбата, г	воды, взятой для обработки абсорбата, г		органический слой, г	водный слой, г	диэтилен	вода	бензол	N-метил-пирролидон-2	прочие компоненты	диэтилен	вода	бензол	N-метил-пирролидон-2
1	Раствор диэтилена в N-метил-пирролидоне-2	23,0	20,0	20,0	1:1	7,5	32,5	39,00	0,93	14,00	43,00	3,05	Не определяли			
2	То же	21,6	20,0	40,0	1:2	6,3	53,7	42,47	0,22	18,46	35,02	3,80	1,38	86,04	0,28	12,30
3	" "	21,6	20,0	40,0	1:2	5,8	54,2	45,08	0,04	19,86	30,90	4,07	1,61	83,30	0,27	14,78
4	" "	22,9	10,0	30,0	1:3	2,7	37,3	41,80	0,21	21,50	30,98	4,50	1,17	87,90	0,13	10,76
5	" "	21,6	10,0	30,0	1:3	2,2	37,8	43,36	0,25	26,69	24,57	5,10	2,38	81,87	15,07	0,57
6	" "	20,0	10,0	40,0	1:4	1,7	48,3	44,35	0,37	23,67	25,80	5,75	0,95	91,70	0,16	7,15
7	" "	21,6	10,0	40,0	1:4	1,9	48,1	47,89	0,16	24,21	22,96	4,73	0,77	93,29	0,10	5,84
8	Раствор диэтилена в N-метил-пирролидоне-2	15,0	20,0	80,0	1:4	3,7	96,3	46,40	след	21,10	26,40	6,00	0,92	91,60	0,32	7,10
9	То же	10,0	20,0	30,0	1:4	0,9	99,1	34,80	0,41	35,28	22,31	7,00	0,81	88,69	0,27	10,23
10	" "	21,6	10,0	50,0	1:5	1,5	58,5	43,28	0,21	32,75	19,00	4,70	1,47	91,99	0,54	5,89
11	" "	15,0	10,0	50,0	1:5	1,1	56,2	33,40	0,50	43,30	19,80	3,00	0,60	83,40	-	15,30
12	" "	22,0	10,0	50,0	1:5	3,0	54,0	42,50	0,50	32,80	22,40	1,78	0,65	96,50	-	2,80
13	" "	26,0	10,0	50,0	1:5	3,2	53,0	49,10	0,30	23,30	24,20	3,00	0,60	96,80	-	2,60
14	" "	22,0	10,0	60,0	1:6	1,3	66,5	38,60	0,90	26,80	30,20	3,50	0,89	92,60	Следы	6,45
15	Твердое комплексное соединение	~ 33,0	20,0	40,0	1:2	9,3	46,4	58,70	0,30	13,50	25,80	1,65	2,20	91,30	-	6,30
16	То же	~ 33,0	10,0	40,0	1:4	4,2	42,1	57,40	0,19	13,10	25,30	3,99	1,90	91,60	0,20	6,20
17	" "	32,5	10,0	60,0	1:6	3,4	66,2	27,10	0,40	6,90	62,10	3,50	1,70	87,50	0,40	10,50
18	Смесь твердого комплексного соединения и раствора диэтилена	28,0	10,0	40,0	1:4	3,7	46,1	49,00	0,22	17,00	29,90	3,85	1,70	91,00	0,35	6,90

Т а б л и ц а 3

Результаты опытов по получению концентрированных растворов диэтилэна при использовании водных растворов галогенидов натрия и калия для обработки исходного абсорбата

№ п/п	Содержание диэтилэна в исходном абсорбате, мас. %	Количество исходного абсорбата, г	Неорганическая соль, используемая для ее водного раствора	Количество водного раствора взятой неорганической соли, г	Массовое соотношение исходного абсорбата и раствора взятой неорганической соли	Концентрация водного раствора взятой неорганической соли на 100 г воды	Получено		Состав органического слоя, мас. %					Состав водного слоя, мас. %				Примечание
							органический слой, г	водный слой, г	диэтилэна	вода	бензол	N-метилпирролидон-2	прочие компоненты	диэтилэна	вода	бензол	N-метилпирролидон-2	
1	23,0	10,0	Хлорид натрия	10,0	1:1	5,0	4,1	15,9	34,80	0,74	13,80	46,70	3,90	3,37	65,90	0,68	29,18	Во всех опытах в качестве исходного абсорбата использован раствор диэтилэна в N-метилпирролидоне-2; в опытах 6 и 13 использовались насыщенные растворы NaCl и KBr
2	23,0	10,0	То же	20,0	1:2	2,0	3,4	26,6	39,10	0,50	18,10	37,10	5,10	1,92	86,10	0,26	11,70	
3	23,0	10,0	~ " ~	20,0	1:2	5,0	3,0	27,0	42,64	0,40	17,90	34,50	4,50	1,48	79,50	0,12	18,80	
4	23,0	10,0	~ " ~	20,0	1:2	10,0	3,1	26,9	37,70	0,14	15,83	42,48	3,80	0,98	82,10	0,09	16,70	
5	23,0	10,0	~ " ~	20,0	1:2	30,0	5,0	25,0	35,57	0,22	12,50	48,85	2,80	0,39	82,04	0,097	17,45	
6	22,0	10,0	~ " ~	20,0	1:2	36,0	7,3	22,2	40,60	0,30	15,70	41,00	2,35	0,40	93,70	след	5,80	
7	23,0	10,0	~ " ~	50,0	1:5	5,0	1,4	58,6	33,61	0,37	32,70	27,60	5,67	0,43	91,40	0,15	7,62	
8	20,0	10,0	Бромид калия	20,0	1:2	2,0	3,4	26,6	40,06	0,16	17,94	35,93	5,86	1,38	82,23	0,13	16,25	
9	20,0	10,0	То же	20,0	1:2	5,0	2,9	27,1	40,25	0,12	18,97	36,25	4,36	1,29	78,04	0,21	20,45	
10	20,0	10,0	~ " ~	20,0	1:2	10,0	3,3	26,5	40,00	0,21	12,09	46,70	0,90	1,05	82,77	0,08	16,70	
11	20,0	10,0	Бромид калия	20,0	1:2	30,0	3,4	26,6	35,59	0,23	17,77	42,19	4,18	2,38	70,19	0,12	27,30	
12	20,0	10,0	То же	20,0	1:2	50,0	4,0	26,0	38,42	0,29	14,11	44,01	3,13	3,62	58,56	0,22	37,61	
13	22,0	10,0	~ " ~	20,0	1:2	65,2	5,6	23,5	36,40	-	14,30	48,80	0,49	0,80	84,80	Следы	14,40	

1563171

1563171

Составитель Г. Гуляева
Редактор Е. Хорина Техред М. Дидык Корректор С. Шекмар

Заказ 1248/ДСП Тираж 189 Подписное
ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент", г. Ужгород, ул. Гагарина, 101

