

УДК 547.281.2:661.727.2

ПРОМЫШЛЕННЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЦЕТАЛЬДЕГИДА

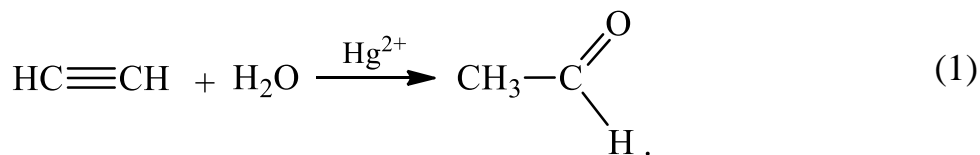
Боброва И. В., студент гр. ХОм-201, I курс

Руководитель: Боркина Г. Г., к.х.н., доцент

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева
 г. Кемерово

Ацетальдегид обладает большой ценностью как промежуточный продукт органического синтеза. На сегодняшний день ацетальдегид применяется в производстве таких ценных продуктов как паральдегид, глиоксаль, этилацетат, ацетаты целлюлозы, уксусная кислота, пероксиуксусная кислота, уксусный ангидрид. Структура потребления ацетальдегида ежегодно меняется и значительно зависит от доступности сырья, однако его потребление неизменно растет примерно на 3 % в год [1,2].

Впервые в промышленности ацетальдегид был получен методом, который основан на реакции Кучерова. Согласно этому методу ацетилен при взаимодействии с водой, в присутствии солей ртути, превращается в ацетальдегид:



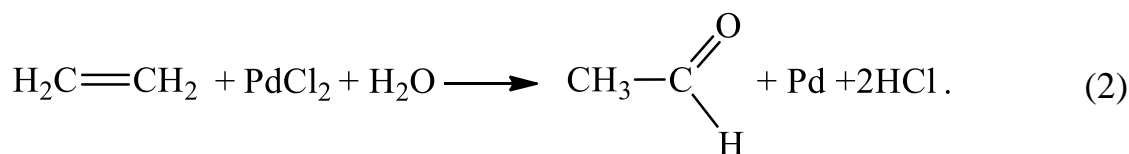
Процесс осуществляется в жидкой фазе, ацетилен пропускают через катализатор, который представляет собой раствор сульфата ртути в серной кислоте. Одним из недостатков гидратации ацетилена на ртутном катализаторе является регенерация ртути. Так как ацетальдегид является сильным восстановителем, в кислой среде он достаточно быстро восстанавливает Hg^{2+} сначала до Hg^{1+} , а затем до Hg . Были предприняты попытки усовершенствовать данный процесс путем введения в катализаторный раствор окислителей, замедляющих восстановление ртути (например, Fe_2O_3). Кроме того, в условиях процесса ацетальдегид образует 2-бутеналь и смолистые вещества, в присутствии которых образуется ртутный шлам. Регенерация ртутного шлама достаточно затруднительна [3].

Еще один, и наиболее значимый недостаток этого процесса использование чрезвычайно токсичной ртути и ее соединений, в качестве катализатора. Испарение металлической ртути происходит уже при температуре 25 °С, из-за этого обстоятельства могут возникать профессиональные заболевания у сотрудников предприятия и потери ртути, так как при гидратации ацетилена пары металла присутствуют во всех аппаратах и продуктах [4].

Очевидным решением недостатков данного метода была замена ртутного катализатора на менее токсичный, но не менее эффективный. В качестве

альтернативного, в промышленности используют катализатор на основе кадмия (элемента входящего в одну группу периодической системы со ртутью) – кадмий-кальций-фосфатный катализатор. В отличие от синтеза на ртутных катализаторах, гидратация ацетилена на кадмиевом катализаторе является гетерогенно-каталитическим процессом. Однако, данный метод, наряду с образованием побочных продуктов (2-бутеналь и уксусная кислота) характеризуется таким недостатком как небольшой срок службы катализатора, около 3-4 месяцев [4].

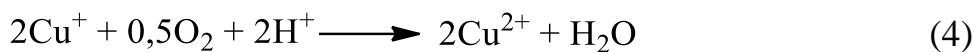
Рассмотренные выше процессы базируются на таком углеводородном сырье как ацетилен, но в промышленности существуют методы синтеза ацетальдегида на основе более дешевого этилена. Так во второй половине XX века компании FarbwerkeHoechst и WakerChemie разработали метод получения ацетальдегида прямым окислением этилена. Метод известен как Вакер-процесс (по названию фирмы разработчика) [1]. В качестве катализатора используются водные растворы хлоридов палладия и меди. Этилен реагирует с хлоридом палладия, при этом палладий восстанавливается до металлической формы:



Затем палладий быстро окисляется до активной формы Pd^{2+} хлоридом меди:



Образовавшийся хлорид меди (I) легко окисляется присутствующим в реакционной среде кислородом до хлорида меди (II):

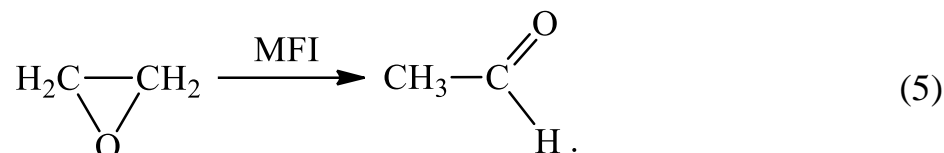


Все реакции идут в кислой среде. Наличие солей меди в реакционной среде способствуют быстрой регенерации активной формы палладия. В отсутствие соединений меди окисление металлического палладия до активной формы Pd^{2+} хотя и идет, но достаточно медленно [4].

Процесс проводится в барботажных колоннах, для интенсификации массопереноса их заполняют насадкой. Этилен барботирует через слой катализаторного раствора, полученный раствор ацетальдегида в восстановленном катализаторном растворе направляют на выделение продукта. Технологически процесс осуществляют по одно- и двухстадийной схеме [4]. Несмотря на такие достоинства как выход альдегида свыше 95 %, не достигаемый при других способах, использование более дешевого, чем ацетилен, сырья, процесс характеризуется таким недостатком как образование метилхлорида, этилхлорида и хлорацетальдегида – токсичных веществ, загрязняющих окружающую

среду, а так же образование побочных продуктов – уксусной кислоты и 2-бутеналя [1].

Следует отметить, что методы синтеза ацетальдегида на основе этилена не ограничиваются Вакер-процессом. Авторы [5] предлагают синтез ацетальдегида из этиленоксида, получаемого прямым окислением этилена. Метод заключается в газофазной изомеризации этиленоксида на цеолитных катализаторах определенной структуры.

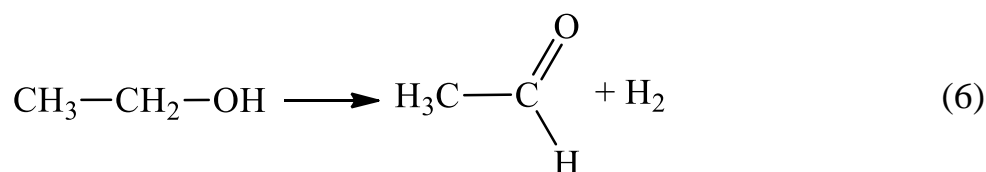


Предлагается использовать цеолиты структур из ряда MFI, MEL, BEA и др. после термопаровой обработки. В качестве катализатора могут быть использованы как чистые цеолиты, так и сформованные с инертным связующим, которое может содержать оксиды Si, B, Mg, La и P. Процесс проводят путем пропускания газообразной смеси этиленоксида (10% мол.) и инертного газа (He) через слой катализатора, время контакта составляет 0,5 с. Наибольший выход ацетальдегида 95% получают на цеолите структуры MFI состава $1,0 \cdot 10^{-2} \text{Al}_2\text{O}_3 \text{---} 2,0 \cdot 10^{-3} \text{Na}_2\text{O} \text{---} \text{SiO}_2$, при этом побочно образуется небольшое количество диоксана и 2-бутеналя [5]. Однако следует отметить, что в случае реализации процесс будет являться двухстадийным: на первой стадии необходимо окислять этилен до этиленоксида на серебряном катализаторе, а на второй стадии провести его изомеризацию на цеолитах.

Кроме рассмотренных выше существует ряд методов получения ацетальдегида на основе этанола. Применение этанола как источника сырья для синтеза ацетальдегида привлекательно тем, что кроме синтетического метода (гидратация этилена) в последнее время быстрыми темпами развивается технология его получения из биомассы. Таким образом, биоэтанол можно отнести к возобновляемым ресурсам, в отличие от синтетического этанола. Но так же стоит отметить, что данный способ получения ацетальдегида является актуальным для малотоннажных производств. Сырьевой базой для биоэтанола служат сахарный тростник, кукуруза, овес, водоросли, целлюлозосодержащее сырье [7].

Ацетальдегид можно получить из этанола окислением молекулярным кислородом, окислительным дегидрированием и каталитическим дегидрированием. Наибольший интерес представляют последние два метода.

Процесс получения ацетальдегида каталитическим дегидрированием основан на использовании в качестве катализатора медьсодержащие системы, что связано со способностью меди предотвращать разложение этанола.

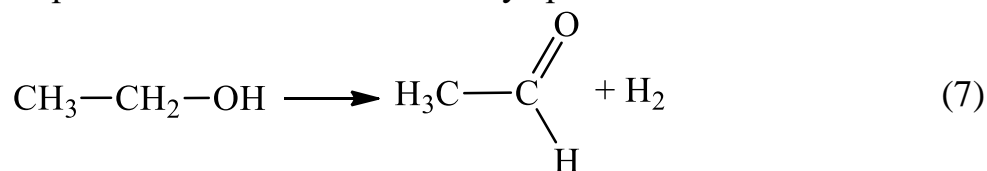


Медь является высокоактивным катализатором, но быстро теряет свою активность. Поэтому для стойкости добавляются окиси хрома и кобальта. Катализатор данного состава позволяет проводить процесс при низких температурах [4].

Авторы [6] предлагают проводить дегидрирование этанола при атмосферном давлении в присутствии медьуглеродного катализатора, в интервале температур 200-350 °С.

Медьуглеродный катализатор состоит из медьсодержащего катализатора, нанесенного на углеродное волокно. Углеродным носителем выступает материал марки АСF (AW 1101) где активированная углеродная ткань изготовлена из ПАН-волокна (полиакрилонитрила). Селективность предлагаемого метода близкая к 100%. Обработка азотной кислотой углеродного волокна позволяет увеличить степень превращения этанола с 17% до 24% с сохранением селективности процесса [6].

При окислительном дегидрировании этанола паровоздушная смесь, содержащая пары этанола, воды и кислород проходит через слой катализатора, а затем реакционные газы быстро охлаждаются для предотвращения окисления альдегида. При этом последовательно идут реакции:



В качестве катализаторов можно применять медь, серебро, осажденное на высокопористом материале, медно-серебряные сплавы и т. п. [4]. Авторы [1] для получения ацетальдегида высокой чистоты предлагают использовать нанесенные серебросодержащие катализаторы. В качестве носителя используют силикагель, который подвергали гидротермальной обработке для создания пористой структуры, затем прокаливают для придания поверхности необходимых функциональных свойств. Серебро на поверхность носителей вводят из водного раствора нитрата серебра с последующей сушкой и прокаливанием. Исследование активности катализатора показало, что в результате окислительного дегидрирования спирта в диапазоне температур 100-200 °С, этанол превращается в ацетальдегид с селективностью примерно 100%.

На этом катализаторе также проводился синтез ацетальдегида каталитическим дегидрированием этанола, при температуре 330 °С селективность процесса составила около 100% [1]. Таким образом, данный катализатор позиционируется авторами как универсальный для получения ацетальдегида высокой чистоты.

В таблице приведены основные показатели эффективности рассмотренных процессов.

Таблица
 Основные показатели эффективности различных процессов получения
 ацетальдегида

Показатель	Название процесса					
	Гидратация ацети- лена		Вакер- про- цесс [3]	Изоме- ризация этиле- ноксида [5]	Дегидрирование этанолa	
	На ртутном катали- заторе [3,4]	На кад- миевом катализа- торе [3,4]			Катали- тиче- ское [1]	Окис- литель- ное [6]
Температура, °С	75-100	350-400	110-130	350	200-350	100-200
Давление, МПа	0,22-0,23	0,12	0,3	-	0,1	0,1
Выход ацеталь- дегида, %	90-95	88-90	84-98	95	100	~100
Степень пре- вращения сырья, %	45-50	45-50	30-50	95	24	24
Катализатор	HgSO ₄	CdHPO ₄ · Ca ₃ (PO ₄) ₂	PdCl ₂ , CuCl ₂ (вод- ный р-р)	Цеолит (MFI)	Cu/ACF (HNO ₃)	Ag/силик агель
Выход побоч- ных продуктов, %	1,0-1,5	6,8-8,3	2,0-2,8	2,0	-	-

Судя по данным таблицы методы, синтеза ацетальдегида гидратацией ацетиленa уступают по показателям эффективности остальным методам. И хотя выход продукта на ртутном катализаторе приблизительно равен выходу продукта по Вакер-процессу, использование очень токсичного катализатора снижает привлекательность этого метода, поэтому в последнее время он практически потерял свое значение. Попытка заменить ртутный катализатор привела к снижению выхода целевого продукта при той же степени превращения сырья и увеличению выхода побочных продуктов.

Методы получения ацетальдегида изомеризацией этиленоксида и дегидрированием этанолa характеризуются достаточно высоким выходом целевого продукта, низким содержанием побочных продуктов. Кроме того, в качестве углеводородного сырья для процессов дегидрирования можно использовать возобновляемый ресурс – биоэтанол. Однако, не смотря на все эти достоинства, стоит отметить, что данные методы, а именно дегидрирование этанолa на новых катализаторах Cu/ACF (HNO₃) и Ag/силикагель и изомериза-

ция этиленоксида на цеолитных катализаторах, не осуществляются в промышленном масштабе и поэтому говорить об их эффективности пока рано.

На этом фоне выгодно выделяется процесс окисления этилена на палладиевом катализаторе. Во-первых, процесс идет при умеренных температурах и невысоком давлении; во-вторых, выход ацетальдегида достигает 98%, что является самым высоким показателем среди промышленных процессов; в-третьих, хотя образуются побочные продукты, такие как метилхлорид, этилхлорид, хлорацетальдегид, выход их невелик.

Список литературы:

1. Грабченко, М. В. Разработка Ag-содержащего катализатора для получения ацетальдегида из этилового спирта / Перспективы развития фундаментальных наук: материалы X международной конференции студентов и молодых ученых, 3-26 апреля 2013 г. – Томск, 2013. – 993-995 с.– URL: <https://www.lib.tpu.ru/fulltext/c/2013/C21/339.pdf> (дата обращения 26.02.2021). –Текст : электронный.
2. LifeBio.wiki : сайт. – Москва. – URL: <http://lifebio.wiki/ацетальдегид> (дата обращения 10.03.2021). - Текст : электронный.
3. Юкельсон, И. И. Технология основного органического синтеза / И. И. Юкельсон. – М. : Химия, 1968. – 848 с.
4. Лебедев, Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза / Н. Н. Лебедев. – 4-е изд., перераб. и доп. – Москва : Альянс, 2013. – 589 с.
5. Патент 2600452 РФ, МПК В01J 29/04 (2006/01), В01J 37/04 (2006/01), С07С 47/06 (2006/01). Катализатор (варианты), способ его приготовления и способ получения ацетальдегида: № 2015137501/04 : заявл. 02.09.2015 : опубл. 20.10.2016, Бюл. № 29 / Харитонов А. С., Чернявский В. С., Пирютко Л. В., Носков А. С., Парфенов М. В. : заявитель Институт катализа им. Г. К. Борескова. – 13 с. – URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=37410736> (дата обращения 26.02.2021). –Текст : электронный.
6. Пономарева, Е. А. Получение ацетальдегида дегидрированием этанола на медьуглеродных нанесенных катализаторах: автореферат на соискание ученой степени кандидата химических наук. Московский технологический университет, Москва, 2016. – URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=30447136> (дата обращения 26.02.2021). – Текст : непосредственный + Текст : электронный.
7. Патент № 2701643 РФ, МПК С12Р 7/06 (2006/01), С12Р 7/10 (2006/01). Способ получения биоэтанола из целлюлозосодержащего сырья: № 2018134393 : заявл. 7.09.2018 : опубл. 30.09.2019, Бюл. № 28 / Миронова Г. Ф., Скибина Е. А., Будаева В. В., Кащеева Е. И., Байбакова О. В. : заявитель ИПХЭТ СО РАН – 9 с. – URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=41276212> (дата обращения 26.02.2021). –Текст : электронный.