

УДК 547.281.2:661.727.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ АЦЕТАЛЬДЕГИДА ИЗ ЭТИЛЕНА

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

Руководитель: Котельникова Т.С., к.х.н., доцент

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

Ацетальдегид (уксусный альдегид, этаналь) – органическое соединение, имеющее большое значение на производственном рынке. Знаменит этаналь как важный промежуточный продукт в органическом синтезе. Ацетальдегид можно встретить как в природе, так и синтетическом виде. Основное применение ацетальдегида заключалось в производстве уксусной кислоты, но в настоящее время способ получения кислоты окислением ацетальдегида вынесется другим более эффективным и экономичным методом, таким как карбонилирование метанола. Однако, несмотря на снижение использования ацетальдегида в данном направлении, он все ещё остается одним из ценных промежуточных продуктов для получения паральдегида, глиоксала, этилацетата, ацетатов целлюлозы, пероксиусной кислоты и уксусного ангидрида. Динамика потребления ацетальдегида меняется каждый год, но его потребление неизменно растет на 1-1,3% [1,2].

Получать ацетальдегид можно из различного сырья. В настоящее время известны методы получения из ацетилена, этилена и этанола. Причем последний может быть получен как синтетически, так и из биомассы [3].

Одним из решающих факторов выбора сырья для производства ацетальдегида является его стоимость. В табл. приведены примерные цены на сырьё для получения ацетальдегида.

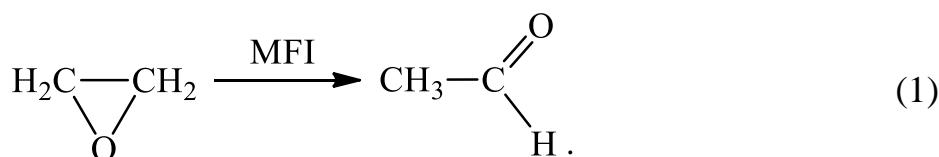
Таблица

Цены на сырьё для получения ацетальдегида

Сырьё	Ацетилен	Этилен	Этанол
Цена за 1 кг, руб.	390	39	962

Из приведенных в таблице данных можно сделать вывод, что, с экономической точки зрения, самым выгодным исходным соединением для синтеза ацетальдегида является этилен.

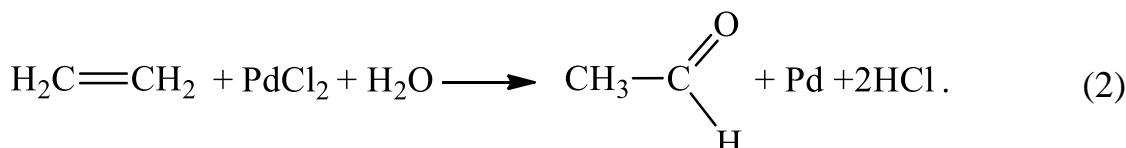
Одним из предлагаемых методов на основе этилена является синтез ацетальдегида из этиленоксида, получаемого прямым окислением этилена. Метод заключается в газофазной изомеризации этиленоксида на цеолитных катализаторах определенной структуры [5].



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 $1,0 \cdot 10^{-2} \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,0 \cdot 10^{-3} \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, при этом побочно образуется небольшое количество диоксана и 2-бутеналя [5]. Однако следует отметить, что в случае реализации процесс является двухстадийным: на первой стадии необходимо окислять этилен до этиленоксида на серебряном катализаторе, а на второй стадии провести его изомеризацию на цеолитах.

Большой промышленный интерес представляет разработанный ещё в 1960-е годы способ получения ацетальдегида каталитическим окислением этилена. Процесс был реализован компаниями Farbwerke Hoechst и WackerChemie. Метод известен как Вакер-процесс (по названию фирмы разработчика) [1].

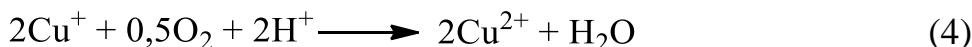
В качестве катализатора в этом способе используются водные растворы хлоридов палладия и меди. Этилен реагирует с хлоридом палладия, при этом палладий восстанавливается до металлической формы:



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



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



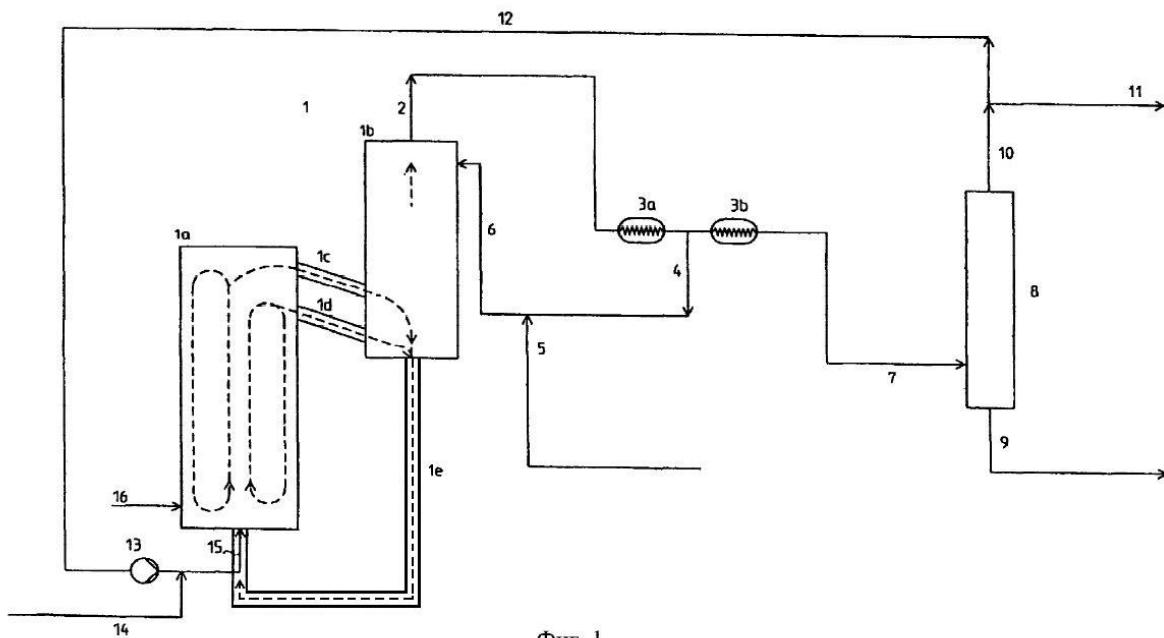
Все реакции идут в кислой среде. Наличие солей меди в реакционной среде способствуют быстрой регенерации активной формы палладия. В отсутствии соединений меди окисление металлического палладия до активной формы Pd^{2+} хотя и идет, но достаточно медленно [4].

Процесс проводится в барботажных колоннах, для интенсификации массопереноса их заполняют насадкой. Этилен барботирует через слой ката-

лизаторного раствора, полученный раствор ацетальдегида в восстановленном катализаторном растворе направляют на выделение продукта. Технологически процесс осуществляют по одно- и двухстадийной схеме [4]. При одностадийном способе обе реакции происходят в одном и том же реакторе, а при двухстадийном способе реакции протекают в отдельных реакторах. Однако двухступенчатый вариант требует энергоемкой циркуляции катализатора и большие капиталовложения в материал для большого количества аппаратов, поэтому реализуется он технически менее часто [6].

Авторы [6] предлагают усовершенствование одностадийного способа получения ацетальдегида, за счет использования в качестве основного аппарата реактора с петлей рециклинга. При этом улучшаются показатели процесса объем-время-выход.

Реакторы с петлей рециклинга представляют собой статические реакционные сосуды. В данный сосудах, на основе конвекционного потока, происходит смещивание с обратным перемешиванием. Также реакторы с петлей рециклинга можно представить как установку из двух реакционных котлов, которые связаны друг с другом через трубопроводы. В такой установке один котел работает как реактор, а другой как ловушка для тумана. Между ними поддерживается жидкую принудительная циркуляция катализатора. Энергия, которая необходима для этого, подается из теплоты реакции сильно экзотермического окисления этилена. Также запускают принудительную циркуляцию катализатора газы, которые подаются в реактор, такие как этилен, кислота и отверждаемый назад циркулирующий газ. Через испарение ацетальдегида и воды производится съем теплоты реакции.



Фиг. 1

Образующаяся реакционная смесь представляет собой водный раствор катализатора, пары воды, газообразный ацетальдегид и туман из водного раствора катализатора. В ловушке для тумана из реакционной смеси испаряются

газы, содержащие ацетальдегид. Водный раствор катализатора, а также конденсированный водяной пар и туман затем вновь подают назад в реактор.

Также авторами [6] был проведен производственный эксперимент. Установка представляла собой реактор с петлей рециклинга. Реактор, облицованный обычной керамической кладкой, был заменен на реактор, изготовленный из титана, который был обшит наружной теплоизоляцией толщиной 100 мм из минеральных волокон. Остальные аппаратные размеры были сохранены в точности. В результате производственного эксперимента в пределах интервала загрузки от 3,2 до 6,1 т/ч этилена наблюдалось уменьшение специфического образования газообразных отходов на 60-70% в зависимости от нагрузки установки. Также в пределах этого интервала проявилось снижение CSB-спуска (химическая потребность в кислоте) через техническую воду в среднем 0,55 т/д. Полный выход ацетальдегида на данной установке может быть повышен примерно на 1 %, относительно исходного этилена. Чтобы достичь прежнего приема этилена, установка может работать при более низком давлении, которое меньше примерно на 10% давления при обычном способе работы.

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 11.03.2022). - Текст : электронный.
3. Боброва, И. В. Промышленные способы получения ацетальдегида / XIII Всероссийская научно-практическая конференция молодых ученых «Россия Молодая», 20-23 апреля 2021 г. – Кемерово, 2021. – 6 с. – URL: https://elibrary.ru/download/elibrary_47123741_56925027.pdf (дата обращения 01.03.2022)
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 B01J 29/04 (2006/01), B01J 37/04 (2006/01), C07C 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 / Харитонова 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. Патент 2454395 РФ, МПК C07C 47/07 (2006.01), C07C 45/34 (2006.01), B01J 23/44 (2006.01), B01J 23/72 (2006.01), B01L 7/04 (2010.01). Одноступенчатый способ изготовления ацетальдегида из этилена и кислоты: № 2007103113/04 :

заявл. 26.01.2007 : опубл. 27.06.2012, Бюл. № 18 / Франкен-Штелламанс
Эрхард, Фэтц Марио, Хетт Клаус : заявитель Целанезе Кемикальз Юорп
ГМБХ. – 10 с. – URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=37766060> (дата об-
ращения 01.03.2022). – Текст: электронный.