

Получение аллилацетата ацетоксилированием пропилена

А.А. Григорьев

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс (044)573-25-52*

Статья посвящена получению аллилацетата окислительным ацетоксилированием пропилена уксусной кислотой, катализируемым солями палладия. Определены оптимальные условия процесса. Создано промышленное производство аллилацетата. Разработаны методы получения ряда многотоннажных продуктов на его основе.

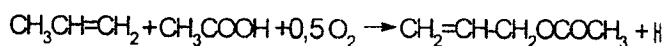
Аллилацетат (3-ацетоксипропен-1), содержащий двойную С=C-связь и ацетоксигруппу, обуславливает широкие возможности его применения. Он по праву принадлежит к важнейшим ключевым продуктам основного органического синтеза.

Аллилацетат является исходным продуктом для получения таких важных соединений, как аллиловый спирт, глицидол, глицерин и их эфиры, эпихлоргидрин, ацетопропиловый спирт, ацетопропилацетат, 1,2,4-бутантриол, батандиол-1,4, тетрагидрофуран и мн. др. Кроме того, аллилацетат и его производные применяются для синтеза полимерных материалов, обладающих как высокой механической прочностью, так и термо- и кислотостойкостью, термопластичностью, для получения различных клеев, пластификаторов, фунгицидов и т. д.

Широкое использование аллилацетата до недавнего времени сдерживалось отсутствием современного промышленного метода его получения. Наиболее известный базировался на термическом хлорировании пропилена и последующем гидролизе аллилхлорида в аллиловый спирт, который затем превращают в аллил-ацетат. Однако многостадийность, низкая по современным требованиям селективность, необратимое расходование хлора и образование большого объема сточных вод, а также высокая коррозионность оборудования делали фактически невозможным сколь-нибудь серьезное расширение производства аллилацетата этим методом.

Ситуация существенно изменилась после того как в начале 1960-х годов И.И. Моисеевым и соавт. [1] была открыта реакция прямого ацетоксилирования олефиновых углеводородов карбоновыми кислотами в присутствии солей палладия и ацетата щелочного металла. Эта реакция наряду с ранее предложенной по окислению олефиновых углеводородов солями палладия и металлов переменной валентности имела исключительно важное промышленное значение. Так, окисление этилена в водных растворах солей палладия и меди легло в основу перспективного способа получения уксусного альдегида, а реакция этилена в среде уксусной кислоты и ацетата щелочного металла – промышлен-

ного способа получения винилацетата. Аналогично и пропилен впервые был получен аллилацетат [2]:



Таким образом, были созданы научные предпосылки для разработки промышленной технологии получения аллилацетата и замены им хлористого аллила в производстве синтетического глицерина и эпихлоргидрина, промышленное производство которых составляет сотни тысяч тонн в год.

Кинетика и механизм этой реакции, протекающей в жидкой фазе, были изучены на кафедре физической химии Московского института тонкой химической технологии (МИТХТ) им. М.В. Ломоносова А.П. Беловым под научным руководством И.И. Моисеева [3]. Было установлено, что при взаимодействии пропилен с хлористым палладием в уксусной кислоте, содержащей ацетат натрия, образуется смесь пропениловых эфиров уксусной кислоты общей формулы $\text{C}_3\text{H}_5\text{OCOSCH}_3$.

Результаты, полученные в этой работе, свидетельствуют о специфических особенностях реакции окисления в среде уксусной кислоты по сравнению с аналогичными реакциями, протекающими в водных и водно-спиртовых растворах. Известно, что окисление олефинов в водных растворах приводит к образованию карбонильных соединений, причем карбонильная группа образуется преимущественно у того углеродного атома, к которому при кислотном катализе присоединения кислот, по правилу Марковникова, присоединяется анион. При окислении пропилен хлористым палладием в уксусной кислоте доля продуктов, образующихся в соответствии с правилом Марковникова, значительно ниже, чем в воде и спиртах. Следует также отметить, что при окислении олефинов в уксусной кислоте образуются преимущественно виниловые эфиры, чего в воде и спиртах практически не происходит.

Полученные в этой работе кинетические данные интерпретированы в рамках механизма, включающего образование π -комплекса, изомеризацию его в палла-

дийорганическое соединение и гетеролитический распад последнего. Ацетат натрия, участие которого необходимо в этой реакции, в случае хлористого палладия является источником ионов ацетата, участвующих во внутрисферной нуклеофильной атаке в процессе изомеризации π -комплексов в металлоорганическое соединение [3].

Практический вывод, вытекающий из этой части работы, состоит в том, что жидкофазное окисление олефинов C_3 и выше солями палладия в уксусной кислоте протекает не селективно, в отличие от аналогичного процесса, осуществляемого в водной или спиртовой среде, в которой селективность образования карбонильных соединений превышает 96 %. Все это послужило основанием для поиска новых условий осуществления реакции с высокой селективностью, поскольку в случае положительного решения это открывало бы широкую возможность использования ее для промышленного производства таких крупнотоннажных продуктов, как винил- и аллилацетат непосредственно из этилена (пропилена) и уксусной кислоты. И такое решение было найдено. Впервые было показано [4], что при проведении ацетоксилирования этилена и пропилена в газовой фазе на гетерогенном катализаторе селективность процесса возросла до 98 %. Это обстоятельство явилось толчком к широкому изучению этой реакции во многих НИИ бывшего Советского Союза, в частности, к поиску новых каталитических композиций, выбору оптимальных условий реакции и решению других технических и технологических вопросов.

Значительный объем исследований по ацетоксилированию пропилена в аллилацетат был выполнен во Всесоюзном НИИ органического синтеза в лаборатории, руководимой профессором Х.Е. Хчяном. Было изучено влияние на процесс состава катализатора (концентрация солей палладия, калия, висмута и других металлов), природы носителей, температуры, давления, состава рециркулирующего газового потока, конструкции реакционного аппарата и других факторов, воздействующих на основные технико-экономические показатели процесса. Результаты выполненных исследований изложены в работах [6, 7].

Опыты по ацетоксилированию пропилена в лабораторных условиях проводили под давлением в изотермическом режиме, используя проточный реактор со стационарным слоем катализатора. Носителем служил промышленный силикагель КСК с удельной поверхностью $340 \text{ м}^2/\text{г}$ и зернами размером 3–5 мм. В качестве окисляющего агента использовали как воздух, так и чистый кислород. В последнем случае производительность катализатора была выше на 30 %. Следовательно, для интенсификации процесса целесообразно работать на чистом кислороде или газовых смесях, обогащенных кислородом. Благодаря высокой реакционной способности пропилена, для получения аллилацетата

можно использовать технический пропилен, содержащий примеси этана, пропана и другие углеводороды. Это способствует улучшению экономических показателей.

При рецикле газовой смеси в ней накапливается двуокись углерода, однако, как показали исследования, содержание его в смеси до 30–40 % (объемных) не тормозит реакцию, что позволяет осуществлять рециркуляцию газовой смеси с периодической отдувкой части абгазов.

Установлено, что с повышением температуры выше оптимальной ($220 \text{ }^\circ\text{C}$) увеличивается скорость образования аллилацетата, но одновременно с этим возрастает и скорость образования побочных продуктов реакции, и в первую очередь CO_2 . При этом нижний температурный предел определяется температурой, при которой уксусная кислота находится еще в газообразном состоянии, а верхний – значительным увеличением количества CO_2 .

Проведенные исследования позволили выбрать следующие близкие к оптимальным условия синтеза аллилацетата: катализатор – 5 % ацетата палладия (от массы носителя), 4 % ацетата калия, 4 % ацетата висмута (основной). Носитель – силикагель КСК. Активность катализатора зависит не только от его состава, но и от способа приготовления. Предпочтение отдается методу пропитки растворами солей носителя.

Наличие в составе катализатора солей металлов переменной валентности, способных в условиях реакции обратимо менять свой окислительно-восстановительный потенциал, способствуют ускорению реакции ацетоксилирования и увеличению срока службы катализатора. Положительный эффект на процесс, кроме ацетата висмута, оказывают также соли свинца; менее эффективны соли меди, железа, ванадия, кобальта, хрома, олова [8]. Для промышленного использования рекомендована Pd-Bi-K-композиция, которая обеспечивала общий срок службы катализатора около 4 тыс. ч при следующих условиях: давление – 8 кг/см^2 ; температура – около $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ($190\text{--}230 \text{ }^\circ\text{C}$); мольное соотношение уксусная кислота : пропилен : кислород = 1 : (2–3) : 0,25; объемная скорость газового потока – 3000 ч^{-1} . В этих условиях съем аллилацетата составлял 500–600 г/л катализатора в 1 ч при селективности процесса более 90 %.

Оптимальным для промышленного производства является кожухотрубчатый реактор с диаметром трубки 25 мм. При использовании трубок диаметром 38 мм наблюдается значительный перепад температур ($40\text{--}50 \text{ }^\circ\text{C}$) между серединой и стенкой реактора. Это приводило к увеличению количества образующейся двуокиси углерода и снижению выхода аллилацетата [9].

В процессе эксплуатации после 3–4 тыс. ч активность катализатора постепенно снижается, что связано не только с отложением на поверхности катализатора кокса и полимерных продуктов, а также является следствием удаления с поверхности контакта ацетата калия.

Активность катализатора восстанавливается путем непрерывной или периодической подпитки ацетатом калия, подаваемого в виде раствора в реактор. Полная регенерация катализатора заключается в удалении остатков ацетата калия с поверхности катализатора, выжиге кокса и полимерных соединений с последующим восстановлением пропиленом и пропиткой ацетатом калия.

Эффективными катализаторами окислительного ацетоксилирования пропилена, по данным работ [10–14], являются также металлцеолитные системы, при этом активность проявляют только Pd-содержащие катализаторы [10, 13]. Обязательной стадией при получении селективных катализаторов является нейтрализация кислотных центров цеолитов, образующихся при восстановлении M^{2+} , введенных в кристаллический алюмосиликат катионным обменом. Без нейтрализации H^+ -центров основным продуктом реакции является изопрропилацетат.

Активность и селективность предложенных катализаторов существенно зависит от типа и состава цеолитного компонента.

С использованием уксусной кислоты, меченной ^{18}O , установлено [12], что механизм реакции ацетоксилирования может включать образование в качестве интермедиата аллилового спирта, при взаимодействии которого с CH_3COOH получается аллилацетат. Предложенная [14] схема протекания окислительного взаимодействия C_3H_6 , CH_3COOH и O^2 хорошо объясняет, по утверждению авторов, промотирующее действие ацетата калия.

Обнаружен промотирующий эффект от введения рения в реакции окислительного ацетоксилирования пропилена в аллилацетат [15, 16]. Реакцию проводили при атмосферном давлении, температуре $180\text{ }^\circ\text{C}$, отношении $C_3H_6 : AcOH : O_2 = 2 : 1 : 0,5$ и скорости подачи кислоты 2 ч^{-1} .

Введение рения повышало активность катализатора в 1,5 раза. Наибольшей активностью обладал биметал-

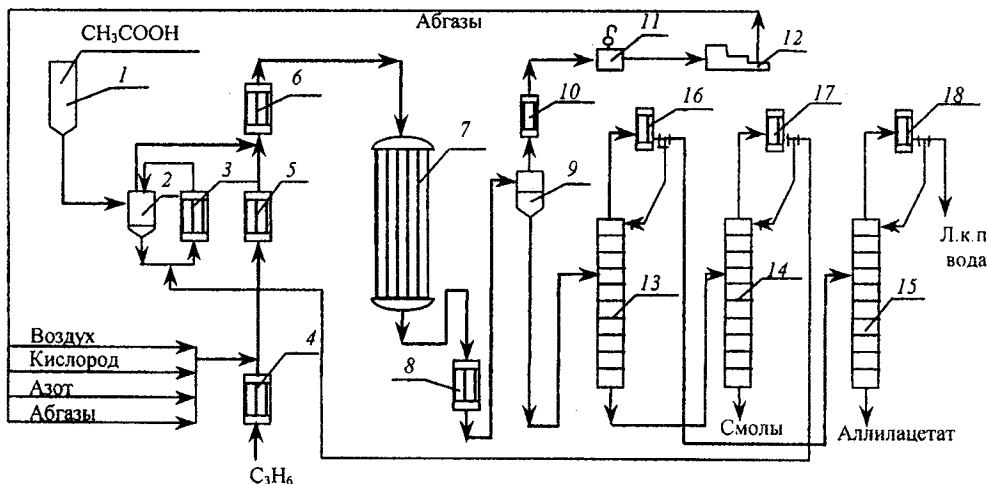
лический катализатор с соотношением $Pd:Re = 1$, приготовленный из перрената аммония. Высказано предположение о том, что увеличение активности катализатора связано с эффектом взаимодействия оксида рения с поверхностью носителя при приготовлении катализаторов. Это взаимодействие зависит также от степени дегидроксилирования поверхности при термообработках перед восстановлением катализатора.

Исследуя реакцию окислительного ацетоксилирования, И.И. Моисеев и соавт. [17–23] обнаружили, что эта реакция катализируется также гигантскими кластерами палладия, например $Pd_{561}Phen_{30}(OAc)_{18}$, $Pd_{561}Phen_{60}O_{60}(PF_6)_{60}$ и другими, где *Phen* – фенантролин.

Кинетика и механизм ацетоксилирования пропилена на гетерогенных катализаторах описаны в работах [24–28].

В отличие от общепринятой точки зрения о том, что основная и побочные реакции протекают на твердой поверхности катализатора, в работе [25] показано, что реакция ацетоксилирования пропилена протекает в жидкой фазе (расплав $AcOH-AcOK$), заполняющей поры носителя, а побочная – главным образом окисление пропилена до CO_2 – на твердой поверхности, и покрытой расплавом.

Накопленный к настоящему времени экспериментальный материал свидетельствует о том, что окислительное ацетоксилирование пропилена включает образование промежуточных π -аллильных комплексов палладия, для которых характерна высокая реакционная способность атомов водорода у концевой углерода вступая в реакцию с кислородом, они образуют аллил ацетат. Дискутируется вопрос о природе активных центров. Показано [26], что на поверхности гетерогенного катализатора в ходе реакции образуется активная форма, в которой палладий находится в степени промежуточной валентности между 0 и +2, при этом активная форма возникает только при наличии в композиции $AcOK$.



Принципиальная технологическая схема паровозного процесса – получения аллилацетата из пропилена и уксусной кислоты: 1 – емкость CH_3COOH ; 2, 9 – сепараторы; 3, 4, 5 – испарители; 6 – перегреватель; 7 – реактор; 8, 10, 16, 17, 18 – водяные холодильники; 11 – буферная емкость; 12 – компрессор; 13, 14, 15 – ректификационные колонны. Л.к.п. – легко кипящие примеси

И.И. Моисеевым высказано предположение о том, что гетерогенное окислительное ацетоксилирование пропилена происходит с участием кластеров палладия, в состав которых входят ацетат-ионы, вероятно, облегчающие активацию кластером кислоты [28]. Предложен вероятный механизм реакции.

Таким образом, в результате проведенного комплекса исследований по окислительному ацетоксилированию пропилена солями палладия в газовой фазе были получены все необходимые данные, которые легли в основу создания опытного и опытно-промышленного производства аллилацетата и сделало этот мономер доступным для широкого использования в качестве исходного для многочисленных синтезов. Принципиальная технологическая схема получения аллилацетата из пропилена и уксусной кислоты на гетерогенном катализаторе изображена на рисунке. Синтез аллилацетата осуществляется в кожухотрубном реакторе проточного типа со стационарным слоем катализатора при давлении 6–8 кг/см² и температуре 180–200 °С. Парогазовая смесь реагентов вместе с газами рецикла через систему теплообменников 3, 5, 6 поступает в верхнюю часть реактора. Выходящая из нижней части реактора смесь охлаждается, газ и сконденсировавшиеся продукты разделяют в сепараторе 9, после чего газы компримируются и возвращаются в цикл. Жидкие продукты реакции из сепаратора 9 поступают через промежуточный сборник в колонну 13, в которой аллилацетат, вода и легкокипящие примеси отгоняют от уксусной кислоты. Дистиллят этой колонны направляют в колонну 15 для выделения товарного аллилацетата, а из кубового остатка в колонне 14 выделяют уксусную кислоту, которую после смешения со свежей кислотой возвращают в реактор.

Полученный аллилацетат содержит 98–99 % основного вещества. Без дополнительной очистки его можно использовать для дальнейшей переработки.

Процесс получения аллилацетата из пропилена и уксусной кислоты по описанной выше технологии полностью отработан на опытной и опытно-промышленной установках. Его несомненными достоинствами являются простота технологического оформления, высокая избирательность, доступность сырья и практически полное отсутствие сточных вод. Технично-экономическая оценка свидетельствует о высокой экономической эффективности разработанного процесса. Получение аллилацетата этим методом в промышленном масштабе осуществляется уже более 30 лет.

Немаловажное достоинство описанного выше метода получения аллилацетата – его экологическая безопасность, так как аллилацетат не содержит никаких вредных примесей, в частности хлора, а получаемые из него при дальнейшей переработке аллиловый спирт, глицидол, глицерин и их эфиры являются

самыми экологически чистыми и поэтому рекомендуется использовать их неограниченно во всех отраслях, включая пищевую, медицинскую, фармацевтическую и парфюмерную промышленности.

Особый интерес среди продуктов, получаемых из аллилацетата, представляют аллиловый спирт, глицидол, глицерин, дихлоргидрин глицерина, эпихлоргидрин, ацетопрпилацетат, ацетопрпиловый спирт, метилциклопропилкетон, эфиры глицерина, аллилглицидиловые эфиры и другие, которые благодаря данному методу получения аллилацетата нашли новое широкое применение. Более подробно о синтезах органических соединений на основе аллилацетата и областях их применения изложено в статье [29].

Потребность в продуктах, получаемых на основе аллилацетата, исчисляется десятками тысяч тонн, поэтому для обеспечения народного хозяйства этими продуктами было бы целесообразно создать единый комплекс, включающий производство аллилацетата мощностью 100–150 тыс. т в год и ряд установок по его переработке в ценные химические продукты. Создание комплекса процессов на основе аллилацетата несомненно позволит повысить эффективность производства этих продуктов, а также с минимальными затратами удовлетворить потребность в них многих отраслей народного хозяйства. Эффективность процессов в таком комплексе увеличивается на 20–25 %.

1. Моисеев И.И., Варгафтик М.Н., Сыркин Я.К., Докл. АН СССР, 1960, 130 (4), 377.
2. Белов А.П., Пек Г.Ю., Моисеев И.И., Изв. АН СССР, Сер. хим., 1965, (12), 2204.
3. Белов А.П., Дис... канд. хим. наук, Москва, 1967.
4. Пат.ФРГ. 1793366, 1968; 1911178, 1970; 2165738, 1972; Пат. США. 3670014, 1972.
5. Kunugi T., Bull. Jap. Petrol Inst., 1970, 12, 97.
6. Хчеян Х.Е., Федорова Н.М., Самтер Л.Н. и др., Хим. пром-сть, 1978, (4), 266.
7. Хчеян Х.Е., Самтер Л.Н., Федорова Н.М. и др., Сб. тр. ВНИИОС, Москва, ЦНИИТЭНефтехим, 1978, 57.
8. Федорова Н.М., Иоффе А.Э., Дармоньян П.М. и др., Хим. пром-сть, 1983, (3), 5.
9. Хчеян Х.Е., Федорова Н.М., Дармоньян П.М. и др., Там же, 1980, (5), 275.
10. Миначев Х.М., Нефедов О.М., Харламов В.В. и др., Изв. АН СССР, Сер. хим., 1981, (7), 1490.
11. Миначев Х.М., Нефедов О.М., Харламов В.В. и др., Там же, 1983, (12), 2688.
12. Миначев Х.М., Нефедов О.М., Харламов В.В. и др., Там же, 1985, (6), 1253.

13. Миначев Х.М., Харламов В.В., Старостина Т.С., *Кинетика и катализ*, 1990, **31** (3), 630.
14. Миначев Х.М., Старостина Т.С., Харламов В.В. и др., *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1993, (10), 1721.
15. Миначев Х.М., Харламов В.В., Ряшенцева М.А., *Там же*, 1988, (12), 2674.
16. Ряшенцева М.А., *Успехи химии*, 1998, **67** (2), 175.
17. Стромнова Т.А., Кузьмина Л.Г., Варгафтик М.Н. и др., *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1978, (3), 720.
18. Варгафтик М.Н., Стромнова Т.А., Ходашова Т.С. и др., *Там же*, 1980, (7), 1690.
19. Варгафтик М.Н., Загородников В.П., Моисеев И.И., *Кинетика и катализ*, 1981, **22** (4), 951.
20. Столяров И.П., Варгафтик М.Н., Нефедов О.М., Моисеев И.И., *Там же*, 1982, **23** (2), 376.
21. Загородников В.П., Варгафтик М.Н., Кочубей Д.И. и др., *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1989, (4), 849.
22. Моисеев И.И., Варгафтик М.Н., *Успехи химии*, 1990, **59** (12), 1931.
23. Варгафтик М.Н., Козицына Н.Ю., Черкашина Н.В. и др., *Кинетика и катализ*, 1998, **39** (6), 806.
24. Tujimoto K., Kunugi T., *J. Jap. Petrol. Inst.*, 1974, **17** (9), 739.
25. Политанский С.Ф., Варгафтик М.Н., Шкитов А.М. и др., *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1979, (8), 1913.
26. Политанский С.Ф., Шкитов А.М., Харламов В.В., *Там же*, 1981, (7), 1479.
27. Миначев Х.М., Нефедов О.М., Харламов В.В. и др., *Там же*, 1981, (7), 1490.
28. Моисеев И.И., *Катализаторы, содержащие нанесенные комплексы*, Новосибирск, 1980.
29. Григорьев А.А., Кацман Е.А., *Катализ и нефтехимия*, 2001, (7), 27.

Поступила в редакцию 05.02.2002 г.

Одержання алілацетату ацетоксилюванням пропілену

А.О. Григор'єв

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044)573-25-52*

Статтю присвячено одержанню алілацетату ацетоксилюванням пропілену оцтовою кислотою за наявності каталізатора – солей паладію. Визначено оптимальні умови процесу. Створено промислове виробництво алілацетату. Розроблено методи одержання декількох багатотоннажних продуктів на його основі.

Recipency of allylacetate by acetoxylation of propylene

A. Grigoriev

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
1, Murmanska Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 573-25-52*

Article is dedicated to recipency of allylacetate by oxidizing acetoxylation of propylene by an acetic acid, with catalyzation by salts of palladium. Optimum conditions of process have been determined. The industrial production of allylacetate has been created. Methods of reception of some large-tonnage products on its basis have been developed.