

## Окисление и изомеризация олефинов солями палладия

А.А. Григорьев

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

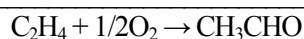
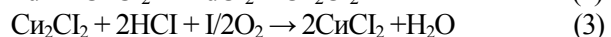
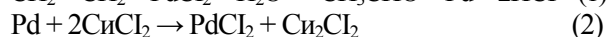
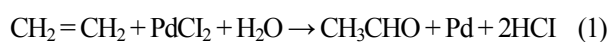
Исследован процесс окисления  $\alpha$ -олефинов  $C_2$ - $C_{18}$  в соответствующие карбонильные соединения (этилен в ацетальдегид и ацетали, олефины  $C_3$  и выше в метилалкилкетоны) в присутствии солей палладия, меди и других металлов в водной и водно-спиртовой средах. Предложена конструкция реакционного аппарата с двойным пневмоподъемом для окисления этилена в ацетальдегид. Определены оптимальные условия окисления олефинов  $C_6$ - $C_{18}$  и разработана технологическая схема процесса. Изучена изомеризация олефинов, катализируемая обычной и высокотемпературной полиморфной модификацией хлористого палладия со связью Pd-Pd.

Начало 60-х годов в научном мире многих стран ознаменовалась широкомасштабными исследованиями различных реакций, катализируемых солями палладия. Это стало возможным после почти одновременной публикации работ Дж. Смигта и соавт. [1] И.И. Моисеева и соавт. [2] по окислению этилена и других олефинов в присутствии солей палладия и меди в ацетальдегид и соответствующие карбонильные соединения.

Наибольший практический интерес эта реакция представляет для получения ацетальдегида и винилацетата из этилена, а также ацетона и метилэтилкетона из пропилена и бутена-1 соответственно. При этом предпочтение отдавалось ацетальдегиду как наиболее многотоннажному продукту. Переход от ацетилену давал возможность сделать этот процесс высокоэффективным и экологически более безопасным.

Исследования по получению ацетальдегида развивались по двум направлениям: подбору эффективной каталитической системы и созданию реакционного аппарата для осуществления этой реакции.

Взаимодействие этилена с кислородом в присутствии водного раствора солей палладия и меди описывается следующими основными макрореакциями [1]:



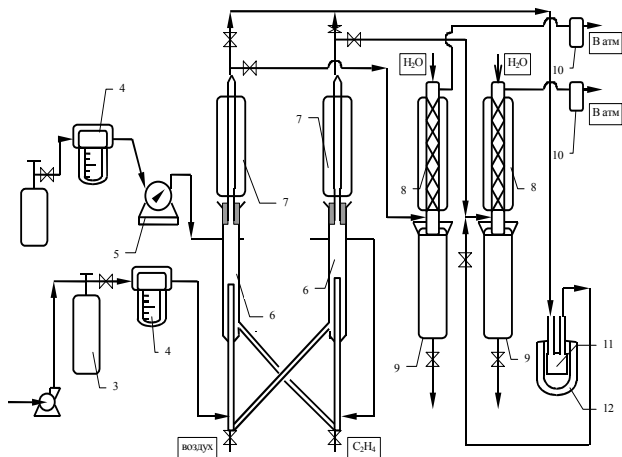
Таким образом, процесс складывается из двух стадий: окисления олефина (реакция 1) и регенерации катализатора (реакции 2, 3). Описаны различные варианты аппаратного оформления окисления этилена в ацетальдегид одностадийный, при котором этилен и кислород подаются в один реактор и двухстадийный [1]. В последнем случае реакции окисления олефина и

регенерация осуществляются раздельно, для чего используют главным образом змеевиковые аппараты, соединенные через ректификационную колонну для отгонки образовавшегося ацетальдегида, а циркуляция катализаторного раствора в системе осуществляется насосами. При этом поскольку катализаторный раствор представляет собой очень агрессивную жидкость, все оборудование должно быть коррозионно-стойкое и изготавливается из титана. Опыт эксплуатации показал, что эти реакционные аппараты не лишены недостатков. Из них существенный – необходимость большой кратности циркуляции катализатора в системе. С этим связаны повышенный расход электроэнергии, и необходимость применения титановых насосов большой производительности, которые в то время отечественной промышленностью не выпускались.

Исходя из изложенного выше было разработано реакционное устройство с двойным пневмоподъемом [3], (рис.1), состоящее из двух реакционных секций, снабженных в верхней части сепарационными устройствами, которые, в свою очередь, соединены переточными трубами, по которым катализаторный раствор, увлекаемый пузырьками газа, перетекает последовательно из окислительной в регенерационную секции и обратно. В окислительную секцию подается этилен или его смесь с этаном. В ней образуется ацетальдегид (реакция 1). В реакционную секцию подается воздух, в ней осуществляется восстановление катализаторного раствора (реакции 2, 3).

Циркулирующая жидкость вводится в секцию ниже точки ввода газа. Интенсивная циркуляция катализаторного раствора в системе обеспечивается только за счет разности массы столбов газожидкостной смеси в обеих реакционных секциях и чистой жидкости в переточных трубах, а также срезающими усилиями, возникающими в жидкости при подъеме в ней пузырьков газа. Работа подъемных сил затрачивается при

описываемой схеме лишь на преодоление трения в системе. Специальные измерения на стенде показали, что в системе воздух–вода при высоте реакционных секций 3 м кратность циркуляции равна 2000 кг жидкости/кг газа. Процесс циркуляции протекает устойчиво, различное количество подаваемого в обе секции газа вызывает некоторое относительное изменение свободного уровня, но не препятствует интенсивной циркуляции и легко регулируется. Сепарация пузырьков непрореагировавшего газа в секциях достигается расширительным отстойным устройством в верхней части секции.



**Рис.1.** Схема лабораторной установки для получения ацетальдегида окислением этилена: 1 – баллон с этиленом, 2 – воздуходувка, 3 – ресивер, 4 – реометры, 5 – газовый счетчик для этилена, 6 – реакторы, 7 – холодильники, 8 – скруббер, 9 – приемник, 10 – счетчик, 11 – ловушка, 12 – сосуд Дьюара.

Образовавшийся в результате реакции (1) ацетальдегид отгоняется из катализаторного раствора с отходящими непрореагировавшими и инертными газами. Оставшееся количество ацетальдегида может быть удалено подачей в верхнюю часть секций острого водяного пара. Это позволяет уменьшить образование уксусной кислоты. Для интенсификации процесса и увеличения производительности катализаторного раствора в секции реакционных устройств могут быть установлены тарелки для удлинения пути газового и жидкостного потоков и лучшего контакта между этиленом (кислородом) и катализаторным раствором.

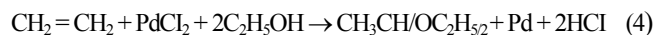
Предлагаемое реакционное устройство позволяет снизить эксплуатационные и капитальные затраты. Разработанная конструкция и принцип его работы в дальнейшем использовались многими исследователями при изучении аналогичных реакций.

#### Получение ацеталей (кеталей)

Окисление этилена и других олефинов протекает в водном растворе катализатора, спирты и спиртоводные растворы не использовались в качестве среды для катализируемого солями палладия окисления олефинов. Вероятно, в какой-то мере это явилось следствием

“гипнотического” влияния ошибочного сообщения Дж. Смида и соавт. [1] о том, что окисление олефинов в среде спиртов приводит к образованию смолистых продуктов неизвестного состава.

Положение существенно изменилось после публикаций И.И. Моисеева и соавт. [4], посвященных изучению этой реакции. Ими показано, что окисление этилена в спиртовом растворе протекает с образованием ацеталей



далее реакции (2 и 3). В присутствии кислорода вслед за реакцией (2) протекает окисление соли меди, в результате которой в системе образуется вода. Накопление последней в растворе вызывает гидролиз ацетала, а также распад  $\pi$ -комплексов при реакции с водой, приводящей также к возникновению карбонильного соединения. Кроме того, накопление воды в системе ведет к снижению скорости реакции, вероятно, за счет уменьшения растворимости этилена в катализаторном растворе. Помимо этого, в работе [11] было показано, что этанол в присутствии солей палладия также окисляется в ацетальдегид.

Все изложенное выше открывало возможность интенсифицировать процесс окисления олефинов в соответствующие карбонильные соединения, используя водно-спиртовые растворы катализаторов, например, для этилена – этанол; пропилена – изопропиловый спирт; для *n*-бутена-1 – *n*-бутанол-2.

Экспериментально показано, что добавка даже 25 % спирта позволяет существенно повысить производительность катализаторного раствора.

Более высокая скорость окисления олефинов  $\text{C}_2\text{-C}_4$  в спиртах и спирто-водных растворах по сравнению со скоростью окисления в воде открыло новые технические возможности для получения также высших метилалкилкетонов на основе  $\alpha$ -олефинов.

#### Получение метилалкилкетонов $\text{C}_6\text{-C}_{18}$

Попытки ряда авторов осуществить окисление  $\alpha$ -олефинов  $\text{C}_5$  и выше в водных средах или других растворителях (например диметилформамид) не привели к положительным результатам.

Высшие  $\alpha$ -олефины  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ , промышленное производство которых за рубежом в 60-е годы постоянно возрастало и они уже широко использовались для получения высших жирных спиртов, синтетических моющих средств, смазочных масел, присадок к маслам и других продуктов. Все это открывало новые возможности для получения высших метилалкилкетонов, которые находят применение в различных областях техники в качестве растворителей экстрактов, сырья для получения соответствующих высших вторичных спиртов и т. д. [6].

В водно-спиртовом растворе между олефином, компонентами катализатора и кислорода и протекают следующие реакции [5, 6]:

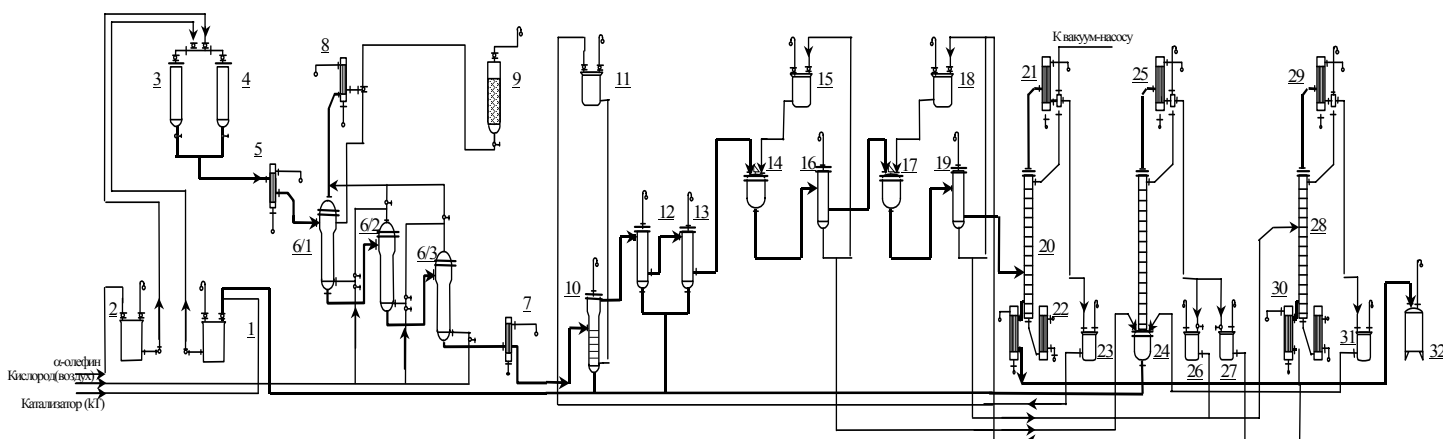
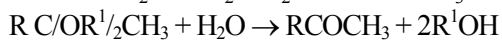
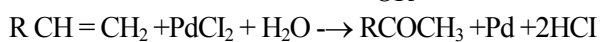
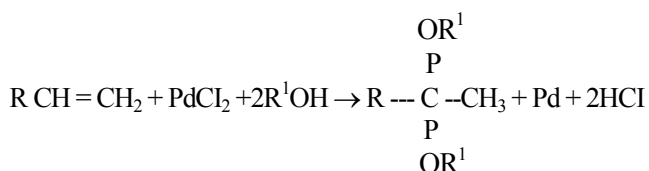


Рис. 2 Принципиальная технологическая схема получения метилалкилкетонов  $C_{12}-C_{18}$



далее реакции (2) и (3), где,  $R = C_4H_9 \dots C_{16}H_{33}$ ;  $R^1 = CH_3, C_2H_5; n-C_3H_7, \text{изо-}C_3H_7, n-C_4H_9$

Опыты по окислению  $\alpha$ -олефинов  $C_6-C_{18}$  проводили на установке с термостатированным реактором при интенсивном встряхивании в среде избытка кислорода [5]. О скорости окисления олефина судили по количеству поглощенного кислорода в единицу времени. Наблюдаемое поглощение кислорода является результатом протекания приведенных выше макрокинетических стадий, каждая из которых складывается из ряда элементарных актов.

Было исследовано влияние на скорость и селективность процесса окисления олефинов концентраций солей палладия, меди, ионов хлора, природы и концентрации спирта для широкой гаммы олефинов, температуры и других растворителей кроме спиртов [5–7].

Выбор оптимальных условий процесса окисления олефинов был осуществлен с помощью симплексного метода планирования эксперимента [7].

На основе полученных данных о процессе были выбраны следующие оптимальные условия [6,7] состав катализатора (мол/л):  $\text{PdCl}_2 - 0,085$ ;  $\text{CuCl}_2 - 1,45$ ;  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 - 0,165$ ;  $\text{Cu}/\text{oAc}/_2 - 0,21$ ;  $\text{HCl} - 0,24$ ; этанол - 91,0%-й. Соотношение (объемы) катализатор–олефин = 1,5:1, температура 55 °С. Производительность катализаторного раствора при окислении олефинов  $C_{12}-C_{18}$  составляет 650–750 г/л катализатора в ч.

Продукты окисления могут быть выделены из катализаторного раствора со степенью извлечения 95 % с помощью экстракции низшими алифатическими

или алициклическими углеводородами (гексан, гептан, циклогексан и др.) (1:1). Присутствие экстрагента в катализаторном растворе до 20 % не только не снижает его активности, но даже несколько увеличивает, вероятно, за счет лучшего контакта реагирующих компонентов [8].

На основании полученных данных разработана и проверена в лабораторном масштабе непрерывная технологическая схема окисления олефинов  $C_{12}-C_{18}$  в соответствующие метилалкилкетоны. Принципиальная технологическая схема непрерывного процесса получения метилалкилкетонов  $C_{12}-C_{18}$  окислением соответствующих  $\alpha$ -олефинов представлена на рис. 2.

Окисление олефинов осуществляется в соединенных последовательно и расположенных каскадом барботажных реакторах, при этом жидкостной и газовой потоки могут двигаться как противотоком, так и прямотоком. Смесь катализаторного раствора и олефина 1,5:1 (объем) подогревают в теплообменнике 3 до 50–55 °С и подают в первый реактор каскада 4. Окисление проводят при 55 °С и атмосферном давлении. Время пребывания реагирующих компонентов в зоне реакции составляет 1,3–1,5 ч, при этом достигается полное превращение исходных олефинов в метилалкилкетоны. Выходящая из последнего реактора каскада смесь подается в экстрактор 8 для извлечения продуктов окисления. Катализаторный раствор, освобожденный от продуктов реакции, возвращают в процесс, а экстрагент направляют в отстойники 10 и 11 для дополнительного отделения от катализатора. Углеводородный раствор продуктов реакции отмывают водой от следов катализатора в аппаратах 12 и 15 и подают в ректификационную колонку 18, в которой при атмосферном или пониженном (400–500 мм рт. ст.) давлении отгоняют экстрагент. Полученный оксидат метилалкилкетов из куба колонны направляют в емкость готового продукта или на дополнительную очистку.

Все технологические стадии этого процесса были

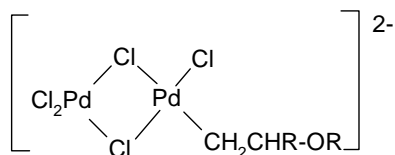
отработаны на лабораторных пилотных установках, при этом были получены необходимые данные для разработки технологического регламента на проектирование опытного производства и составления ТЭО.

Полученные метилалкилкетоны после их гидрирования в соответствующие спирты имели строго фиксированное положение ОН-группы у второго углеродного атома, что делает последние вполне конкурентноспособными с первичными спиртами, получаемые из этилена алюминийорганическим синтезом. Известно, что такие вторичные линейные спирты также хорошо подвержены биоразложению.

### Изомеризация олефинов солями палладия

В некоторых опытах при исследовании окисления  $\alpha$ -олефинов в спирто-водных растворах, содержащих соли палладия, отмечена геометрическая и позиционная изомеризация олефинов [6]. Специальными опытами было показано, что скорость изомеризации  $\alpha$ -олефина (исследовался гексен-1) снижается в ряду спиртов: метанол этанол *n*-пропанол *n*-бутанол. В осушенном гексане изомеризация гексена-1 не идет. Процесс изомеризации олефинов в спирто-водном растворе хлористого палладия ингибируется окислителями такими как хлорная медь, ацетат меди, *n*-бензохинон, общим для которых является их способность окислять металлический палладий. Кроме того, наши опыты показали, что изомеризация олефинов практически не идет в условиях, исключающих попадание влаги в систему. В этом случае взаимодействие соли палладия с олефином ограничивается только образованием соответствующего  $\pi$ -комплекса.

Полученные нами и известные из литературы экспериментальные данные позволили предположить, что изомеризация олефинов катализируется комплексами палладия низшей валентности, например  $\text{PdCl}$  или комплексами формально одновалентного палладия типа  $\text{Cl}_2\text{Pd-PdCl}_2^{2-}$ , которые возникают непосредственно при распаде палладий органических соединений типа  $\text{Cl}_2\text{PdCH}_2\text{-CHR-OR}$  или

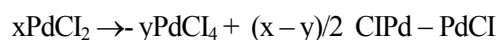


и предшествуют металлическому палладию. Процесс изомеризации протекает через промежуточное образование комплексов с  $\pi$ -аллильной группировкой [9]. В ходе выполнения этой части работы мы обнаружили, что хлористый палладий, прогретый при температуре выше 405 °С, претерпевает фазовое превращение, характеризующееся эндотермическим эффектом без потери массы. Эта высокотемпературная модификация хлористого палладия обладает повышенной катали-

тической активностью в отношении процесса изомеризации олефинов даже при отсутствии воды, гидроксилсодержащих растворителей или уксусной кислоты, т.е. в условиях, когда в присутствии обычного хлористого палладия изомеризация не идет. Эти свойства высокотемпературный хлористый палладий сохраняет в течение года (позже не испытывался) [10].

Высокотемпературная модификация в противоположность низкотемпературной (обычной) активно катализирует изомеризацию даже 2-метилпентена-1, имеющего при двойной связи две алкильные группы, затрудняющих восстановление соли палладия и, следовательно, стадия инициирования протекает медленно. Изомеризация олефинов в присутствии высокотемпературной модификации хлористого палладия практически не сопровождается их окислением в карбонильные соединения.

Проявление высокой каталитической активности высокотемпературной модификации хлористого палладия (Б) в условиях, когда низкотемпературная модификация (А) неактивна в свете известных данных об изомеризации олефинов под действием соединений палладия, дает основание полагать, что палладий в модификациях А и Б находится в разных степенях окисления, а переход А в Б связан с процессом окислительно-восстановительного диспропорционирования типа:

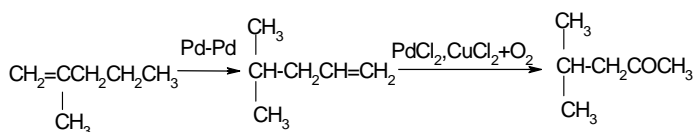


Образующиеся при этом соединения со связью палладий-палладий, вероятно, ответственны за каталитическую активность, как оказалось позже, не только в процессе изомеризации олефинов, но и некоторых других реакций.

Процесс изомеризации  $\alpha$ -олефинов, катализируемый солями палладия, может найти практическое использование для получения мономеров СК, а также симметрично-замещенных этиленов. Практический интерес представляет использование высокотемпературной модификации хлористого палладия для изомеризации легкодоступного димера пропилена-2-метилпентена-1 в труднодоступный изомер 4-метилпентен-1.

Совмещая процесс изомеризации 2-метилпентена-1 с одновременной отгонкой, образующегося 4-метилпентена-1, имеющего наиболее низкую температуру кипения среди образующихся промежуточных изомеров, удается получить 4-метилпентен-1 с почти количественным выходом. При этом процесс легко моделируется в виде непрерывного, что делает его технологически простым и экономически целесообразным. Известно, что 4-метилпентен-1 является ценным мономером для получения полимера, обладающего рядом уникальных свойств, а также может служить сырьем для альтернативного метода получения одного из многотоннажных высокоэффективного широкоис-

пользуемого во многих отраслях народного хозяйства продукта – метилизобутилкетона:



Таким образом, в результате выполненных исследований, было предложено реакционное устройство с двойным пневмоподъемом для двухстадийного окисления низких олефинов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> в соответствующие карбонильные соединения в присутствии водного или водно-спиртового раствора солей палладия меди и др. Определены условия для окисления α-олефинов C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> в соответствующие метилалкилкетоны.

Изучен процесс изомеризации олефинов катализируемый низкотемпературной (обычной) и высокотемпературной полиморфной модификацией хлористого палладия, возникающей при нагревании обычного хлористого палладия выше 405 °С. Показана возможность получения 4-метилпентена -1 изомеризацией 2-метилпентена-1.

## Література

1. Smidt J., Hafner W., Sedlmeier D и др., *Angew. Chem*, 1959, **71**, (5), 176.
2. Моисеев И.И., Варгафтик М.Н., Сыркин Я.К., *Докл. АН СССР*, 1960, **130**, 820.
3. Моисеев И.И., *π-комплексы в жидкофазном окислении олефинов*, Москва, Наука, 1970, 240.
4. Клименко М.Я., Григорьев А.А., Аэров М.Э. и др., *Авт.свидетельство СССР* 145231 24.04.1961.
5. Моисеев И.И. Григорьев А.А., Клименко М.Я., *Авт.свидетельство СССР* № 165436. 1964. № 19.
6. Григорьев А.А., Клименко М.Я., Моисеев И.И., *Нефтехимия*, 1971, **11**, (1), 71; *Авт. свидетельство СССР* № 189415. *Бюл.изобретений* 1966 № 24.
7. Григорьев А.А. *Исследование в области триалкоксиалканов и высших метилалкилкетонов*. Дис. канд. хим. наук, МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1969.
8. Григорьев А.А., Кочаров Р.Г., Горский В.Г., Моисеев И.И., *ТОХТ*, 1968, **2** (5), 801.
9. Григорьев А.А., Клименко М.Я., Моисеев И.И., Липина Ю.Н. *Авт.свидетельство СССР* № 269927. *Бюл.изобретений*, 1970, №16.
10. Моисеев И.И., Григорьев А.А., Пестриков С.В., *Изв. АН СССР, Сер.хим.* (1965), (9) 1717.
11. Моисеев И.И., Григорьев А.А., *Докл. АН СССР*, 1968, 1678, (5), 1090.
12. Никифорова А.В., Моисеев И.И., Сыркин Я.К., *Журн. орган.химии*, 1963, **33**, вып. 10, 3239.

Поступила в редакцию 17 июля 2000 г.

## Окислення та ізомеризація олефінів солями паладію

А.О. Григор'єв

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

Досліджено процеси окиснення α-олефінів C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> у відповідні карбонільні сполуки (етилен в оцтовий альдегід або ацеталь, олефіни C<sub>3</sub> та вище у метилалкілкетони) в присутності солей паладію, купруму та інші в водній та водно-алкогольній фазах. Запропонована конструкція реакційного апарату з подвійним пневмопідйомом для окиснення етилену в оцтовий альдегід. Визначено оптимальні умови окиснення олефінів C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> та розроблена технологічна схема процесу. Вивчена ізомеризація олефінів, каталізована звичайною та високотемпературною поліморфною модифікацією хлористого паладію зі зв'язком Pd-Pd.

# Olefines Oxydation and Isomerisation over Palladium Salts

*A.O. Grigorjev*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry,  
National Academy of Sciences of Ukraine,  
1, Murmanskaya Str., Kyiv, 02094, Ukraine; Fax: 38(044)573-25-52*

The final article is devoted to C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>  $\alpha$ -olefins oxydation to the corresponding carbonyl compounds. Thus ethylene is transformed to aldehyde; C<sub>3</sub> and higher olefins are transformed to methylalkylketones. Oxydation was proceeded in water and water-alcohol phases in the presence of palladium, cuprum and other salts. The reaction apparatus construction with double pneumatic lifting has been proposed for oxydation of ethylene to aldehyde. Optimum conditions for C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> olefins oxydation have been determined; technological scheme of the process has been worked out. Olefins isomerisation catalysed by both simple and hightemperature polymorphic modifications of palladium chloride with Pd-Pd bond has been studied.

**УВАГА! ВІДОМОСТІ ІЗ ПЕРШИХ РУК: НАДІЙНИЙ “ОДЯГ” ДЛЯ МЕТАЛЕВИХ ТРУБ!**

## Водостійке покриття для металевих труб на основі епоксі-праймера і поліетиленової композиційної плівки “Термізол”.

В лабораторії “Старіння та стабілізації покриттів” ІБОНХ НАН України розроблено і впроваджено у виробництво двошарову плівку “Термізол” з високою адгезією до модифікованого еластичного епоксіпраймера ЕП-0010М.

Технологічний процес нанесення покриття на труби включає такі операції:

- нанесення епоксіпраймеру (валками або розпиленням);
- намотка з натягом ( по спіралі) двошарової плівки “Термізол”;
- надання часу для формування покриття.

Технічні показники:

Температура експлуатації, °С	Від (-60) до +90 °С
Адгезія до сталі, кгс/см, не менше	6,0
Товщина праймування, мм, не більше	0,1
Товщина полімерного покриття, мм	
– в один шар,	1,1
– у два шари.	2.2
мінімальна температура формування покриття, °С	10
Час формування покриття, год, не менше	12

Телефон: 559-70-24