

ТАНДЕМНЫЕ РЕАКЦИИ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ: КАК ИЗБЕЖАТЬ ЛИШНИХ СТАДИЙ*

Э.А.Караханов, А.Л.Максимов, Ю.С.Кардашева, Д.Н.Горбунов

Основная задача нефтехимического синтеза – создание новых путей и методов переработки углеводородного сырья для получения крупнотоннажных органических соединений, используемых как сырье для выпуска огромного ассортимента товарных химических продуктов (полимеры, пленки, синтетические каучуки, детергенты, смазочные масла, растворители, красители, присадки и др.). Традиционно, такой синтез включает в себя своеобразное «дерево»: от самых крупнотоннажных продуктов, собственно сырья для нефтехимии – до отдельных продуктов, которые непосредственно применяются в производстве товаров, которые мы используем в быту.

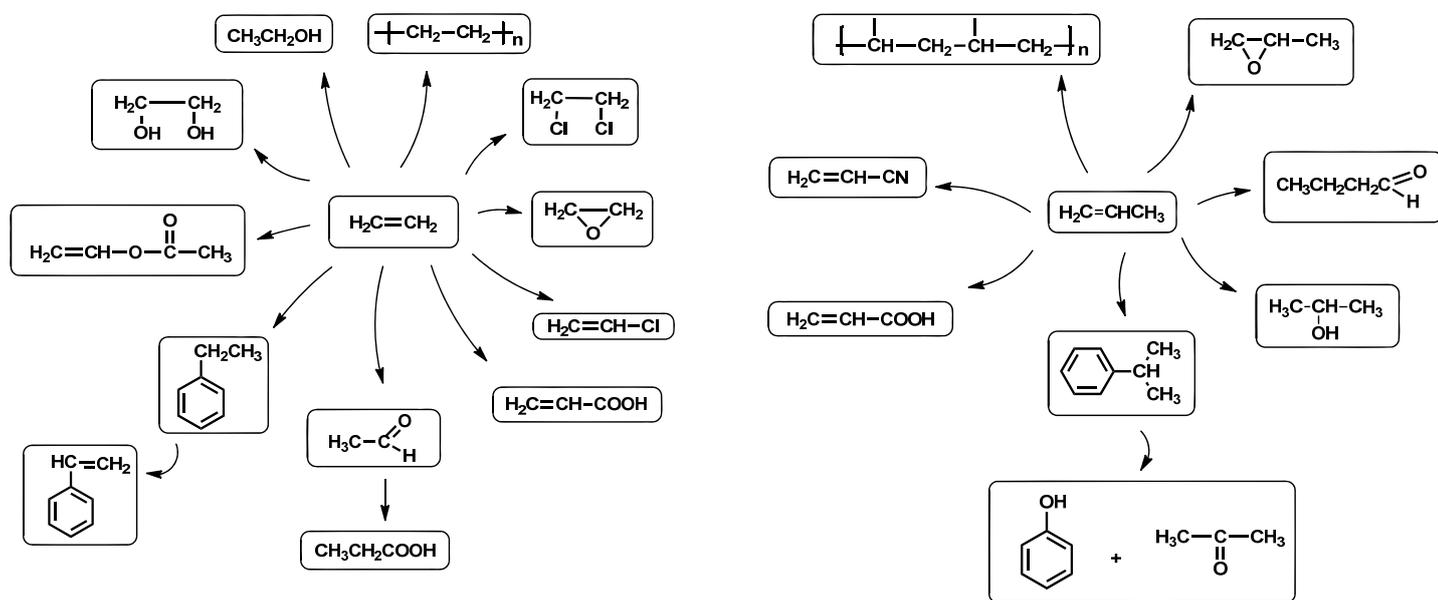


В результате возникает своеобразная цепочка «перedelов», которая увеличивает стоимость конечного продукта: производство тем дороже, чем длиннее цепочка и чем больше стадий, через которые получается химическое вещество. В результате многие вещества, которые придумывают нефтехимики, не могут производиться с достаточной эффективностью – это просто не выгодно. Конечно, можно пытаться оптимизировать такие стадии, снизив температуру реакции, придумав более селективный и активный

* Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы « Научные и научно - педагогические кадры инновационной России на 2009 –2013 годы »; Соглашение No 8449 от 31.08.2012 г

катализатор, уменьшив затраты на выделение отдельных продуктов. А можно попытаться решить проблему по-другому: попытаться провести несколько стадий одной такой цепочки в одном реакторе. Такие реакции и соответствующие им процессы производства называют тандемными. Они включают в себя протекание нескольких последовательных реакций без выделения промежуточных продуктов (“one pot” процессы), что позволяет существенно снизить количество отходов и затраты на выделение, а часто позволяют увеличить селективность реакций. Мы попробуем привести несколько примеров таких реакций в разных областях нефтехимии.

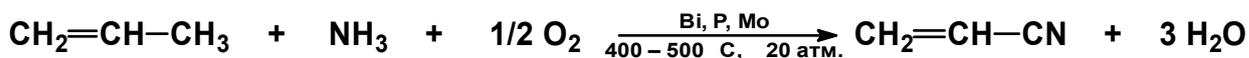
В качестве главных «кирпичиков» в нефтехимии выступают олефины, и прежде всего этилен и пропилен. Основной метод их получения, пиролиз, чрезвычайно энергозатратен и не очень эффективен: сырье, как правило углеводороды с числом атомов от 2 до 10, нагревается до очень высокой температуры, в результате чего они распадаются с образованием непредельных соединений. Одновременно образуются побочные продукты, которые могут использоваться для нагрева (метан, водород), а также смола пиролиза – сложная смесь органических соединений. Далее этилен и пропилен применяются для синтеза большого числа продуктов, в частности для получения таких соединений как этилбензол и пропилбензол, винилацетат, акрилонитрил.



Получение акрилонитрила представляет собой классический пример тандемной реакции, реализованной в промышленности. Традиционный синтетический метод получения акрилонитрила в лаборатории включал в себя взаимодействие соответствующей кислоты с аммиаком с образованием амида с последующей дегидратацией или взаимодействием пропионового альдегида (акролеина) с аммиаком и дегидрированием полученного продукта. Смещение равновесия на последней стадии обеспечивается за счет удаления водорода, например, окислением. Естественно, все эти

варианты сложны для промышленности и долгое время основным являлся циангидринный метод, в котором цианистый водород (сильнейший яд) взаимодействует с ацетальдегидом или этиленоксидом с последующей дегидратацией. Сам цианистый водород получается окислением аммиака.

Недостатки процесса были очевидны и уже в 1957 году компанией Standard Oil of Ohio был предложен способ получения акрилонитрила окислением пропилена в присутствии аммиака на висмут-молибденовых катализаторах. По своей сути этот процесс объединил в себе селективное окисление пропилена до акролеина и окисление аммиака с образованием акриламида:



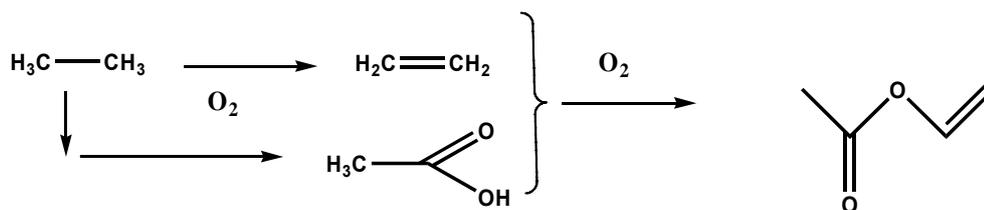
Интересно, что схожий процесс получения в одну стадию акриловой кислоты из пропилена (когда после окисления до альдегида тот должен образовать кислоту) так и не внедрен в промышленности: пока не удастся создать такой катализатор, который бы обеспечил бы селективное окисление сразу по двум стадиям.



Окисление аммиака стало одной из стадий тандемного процесса синтеза предшественника капролактама - циклогексаноноксима. Его традиционный синтез включает в себя использование сульфата гидроксилamina и аммиака, в результате чего образуется значительное количество сульфата аммония, который необходимо далее использовать. Компания Eni (Италия) предложила использовать для производства оксима аммиак и пероксид водорода, применив созданный ими цеолитный титансодержащий катализатор (TS-1). Этот процесс реализован в промышленности. Интересно, что предлагаемый компанией Allied одновременный синтез капролактама и оксима с применением кислорода воздуха требует дальнейшего усовершенствования (селективность только 68% при конверсии более 50%).

Другой пример элегантного процесса получения крупнотоннажной нефтехимической продукции в результате тандемной реакции – пилотный процесс окисления этана до винилацетата (общее производство 5 млн. т в год), мономера, используемого для производства поливинилацетата, компонента клеев и красок. Получение этилена из этана довольно сложно из-за термодинамических ограничений: температура, при которой достигаются значительные конверсии превышает 600 °С. Поэтому одно из наиболее интересных направлений в этой области – окислительное дегидрирование,

предполагающее, что выделяющийся водород реагирует с кислородом, что смещает равновесие в сторону этилена.



Однако, основной недостаток окислительного дегидрирования – это образование наряду с этиленом продуктов окисления, в частности, ацетальдегида и уксусной кислоты. А если дальше провести взаимодействие между этиленом и уксусной кислотой в окислительных условиях? Такая реакция была открыта еще в 60-х годах И.И.Моисеевым и на ее основе за рубежом был создан процесс получения винилацетата. Поэтому сама идея уже не кажется невозможной. В начале нынешнего века над ней активно работал ряд исследователей из Японии и Саудовской Аравии и компанией Saudi Basic Industries Corporation был предложен соответствующий процесс. Разработанный специальный катализатор обеспечивает как образование этилена и уксусной кислоты, так и дальнейший синтез целевого продукта.

Дегидрирование этана и пропана до этилена и пропилена является стадией еще одного важного тандемного процесса, активно разрабатываемого в научных центрах и компаниях мира в течении уже 20 лет – алкилирования бензола с получением этилбензола и ксилола соответственно (первое соединение базовое для получения полистирола; второе – фенола). Сами эти продукты в настоящее время производят с использованием соответствующих олефинов на твердокислотных катализаторах. Внедрение последних стимулировало поиск таких способов их модификации, которые бы обеспечили проведение одновременного дегидрирования и алкилирования. Оказалось, что такой подход позволяет достигать термодинамически допустимых конверсий в указанной системе (до 30%) при высокой селективности. Связывание водорода в этом процессе (например с использованием кислорода или диоксида углерода) позволит в будущем перейти к производству ароматических мономеров без использования олефинов.

Окислительное дегидрирование, сопряженное с другой реакцией, может стать способом получения одной из наиболее распространенных кислородсодержащей добавки – метилтретбутилового эфира или его аналогов. Титансодержащие модифицированные цеолиты и пероксид водорода позволяют проводить такую реакцию.

Примером тандемной реакции окисления является синтез малеинового ангидрида из бутана на гетерогенных ванадий-фосфатных катализаторах. В этом случае образующаяся

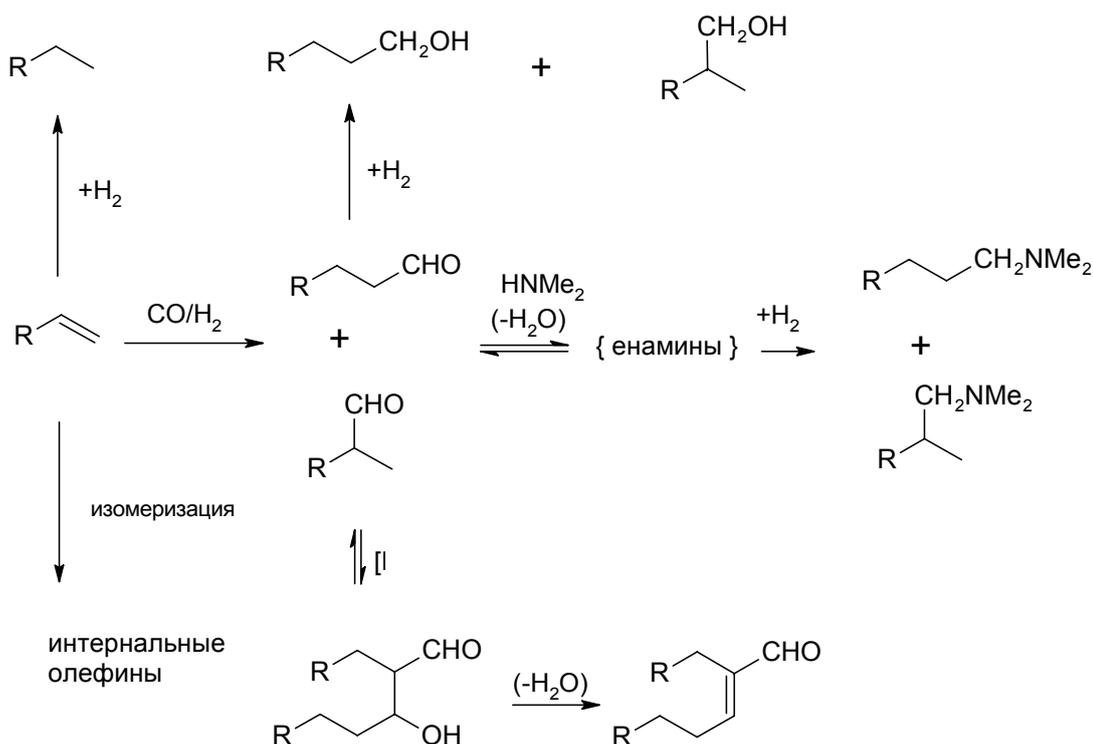
моно, а потом и дикислота дает малеиновый ангидрид без десорбции с поверхности катализатора.

В настоящее время этот метод практически вытеснил другие подходы к производству малеинового ангидрида.

Еще одним из перспективных путей применения тандемных реакций в нефтехимическом синтезе является вовлечение в одну из стадий процесса альдегидов, образующихся на первой стадии реакции. Сами альдегиды как правило получают при взаимодействии олефинов с синтез-газом в присутствии кобальтовых или родиевых катализаторов. Гидроформилирование высших олефинов с образованием спиртов в процессе SHOP фирмы Shell является одним из наиболее ярких таких примеров. В этой реакции альдегид, который образуется на первой стадии, превращается в соответствующий высший спирт.

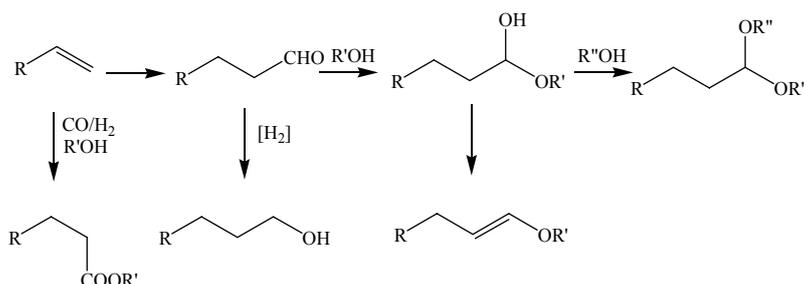
Такого рода процесс в настоящее время является основным в получении этого важного вида сырья для синтеза поверхностно-активных веществ.

Проведение гидроформирования в присутствии аминов – это еще один пример применения тандемных процессов в нефтехимии. Эта реакция носит название гидроаминотетилирования и представляет собой последовательность трех стадий: гидроформилирования олефина в альдегиды нормального и разветвленного строения, конденсации образовавшихся альдегидов с первичными и вторичными аминами с образованием иминов или енаминов, соответственно, и финального гидрирования с получением насыщенных вторичных или третичных аминов.

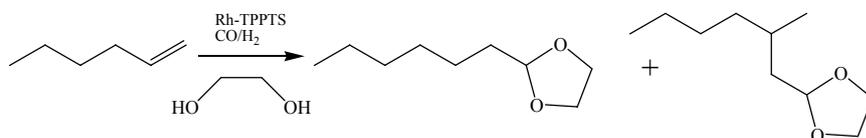


В настоящее время предложено большое число катализаторов, обеспечивающих протекание указанного процесса с высоким выходом аминов различного строения, подобраны условия, обеспечивающие формирование лишь амина нормального строения.

В условиях гидроформилирования ацетали могут образовываться при взаимодействии основных продуктов реакции - альдегидов со спиртами, формирующимися в результате побочного процесса восстановления альдегида, при добавлении в реакционную смесь спирта (например, в качестве соразтворителя) или ортоэфира. Поэтому реакции гидроформилирования и ацетализации также могут быть объединены в тандемный процесс, продуктами которого будут полуацетали, ацетали или енольные эфиры:



Так, например, в двухфазной системе, в присутствии в качестве соразтворителя этиленгликоля из гексена в образуются соответствующие циклические ацетали :



Катализаторами этой реакции обычно являются родиевые или кобальтовые комплексы и в этом случае необходима добавка кислотного со-катализатора. Если же используются системы платина/олово или кобальт/олово, то кислотные добавки не требуются. Особенно интересно использование такого процесса для модификации многоатомных спиртов, получаемых из биосырья. Применение этого подхода для синтеза ацеталей глицерина или ксилозы позволяет получать новые компоненты поверхностно-активных веществ или биотоплив.

Следует отметить, что тандемные крупнотоннажные процессы разрабатываются и для переработки газового сырья. Практической реализации достиг процесс получения диметилового эфира из синтез-газа. Сам диметиловый эфир в настоящее время приобретает все большее значение как топливо для домашних хозяйств, заменитель традиционных хладагентов, давно идет разговор о его использовании как экологически чистое топливо. Традиционный путь его получения – дегидратация на кислотных катализаторах метанола, который в свою очередь получается из синтез-газа на медь-

цинковых катализаторах. Сочетание последних с кислотным катализатором обеспечивает получение диметилового эфира в одну стадию из синтез-газа. При этом оказывается, что в процессе не просто устраняется одна стадия и необходимость выделения метанола: термодинамика процесса такова, что при одинаковых температурах и давлениях равновесная его концентрация почти в два раза выше, чем метанола! А это позволяет существенно увеличить эффективность всего производства. Конечно, хотелось бы получать из метана кислородсодержащие соединения напрямую, например окислением до метанола и монооксида углерода с образованием из этих соединений уксусной кислоты. Известные для этого системы (комплексы палладия в концентрированной серной кислоте) пока обладают низкой эффективностью, но исследования в этом направлении активно ведутся.

Основное достоинство описанных выше процессов - повышение энергоэффективности, сокращение числа стадий и технологических операций, минимизация отходов, уменьшение количества растворителей, реагентов, адсорбентов и др. Выполнение этих требований достигается за счет использования специальных каталитических систем, обеспечивающих образование нескольких связей и усложнение структуры получаемого продукта с высокой добавленной стоимостью за один прием. Представляется, что разработка и реализация новых промышленных тандемных процессов станет в скором будущем одним из основных направлений технологического развития.