

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ  
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

# КАТАЛІТИЧНІ ПРОЦЕСИ В ТЕХНОЛОГІЇ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

**Навчальний посібник**

*Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського  
як навчальний посібник для здобувачів ступеня магістра  
спеціальності 161 хімічні технології синтезу  
та фізико-хімічні властивості органічних матеріалів*

Укладачі: О. І. Василькевич, І. В. Кощій

Електронне мережне навчальне видання

Київ

КПІ ім. Ігоря Сікорського

2023

Рецензент

*Бондаренко С.Г.*, к.т.н., доцент,  
кафедра технології неорганічних речовин, водоочищення та  
загальної хімічної технології хіміко-технологічного факультету  
НТУУ «Київський політехнічний інститут імені Ігоря  
Сікорського»

Відповідальний  
редактор

*Кушко А.О.*, к.х.н.,  
кафедра органічної хімії та технології органічних речовин  
хіміко-технологічного факультету НТУУ  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

*Гриф надано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського  
(протокол № 1 від 7 вересня 2023 р.)  
за поданням Вченої ради Хіміко-технологічного факультету  
(протокол № 6 від 4 липня 2023 р.)*

Містить класифікацію каталізаторів і каталітичних процесів та приклади практичної реалізації з описом особливостей режимів, обладнання, механізмів процесів а також проблем, які потребують вирішення. В посібнику приділено увагу поясненню значенню вибору каталізатора для забезпечення селективності процесу та мінімізації витрат мінеральних ресурсів, очищення продуктів та утилізацію каталізаторів та відходів.

Для здобувачів ступеня магістра за освітньою програмою «Хімічні технології синтезу та фізико-хімічні властивості органічних матеріалів» спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія

Реєстр. № 23/24-074 . Обсяг 4 авт. арк.  
Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»  
проспект Перемоги, 37, м. Київ, 03056  
<https://kpi.ua>

Свідоцтво про внесення до Державного реєстру видавців, виготовлювачів  
і розповсюджувачів видавничої продукції ДК № 5354 від 25.05.2017 р.

© КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022

# ЗМІСТ

Вступ.....	4
1. Загальна характеристика та класифікація промислових каталітичних процесів та каталізаторів.....	5
2. Каталітичні процеси полімеризації та олігомеризації етилену.....	17
3. Каталітичні процеси полімеризації та олігомеризації пропену.....	26
4. Каталітичні процеси на основі етилену.....	31
5. Каталітичні процеси на основі пропену.....	40
6. Каталітичні процеси на основі бутадієну.....	53
7. Каталітичні процеси на основі ароматичних сполук.....	57
8. Каталітичні процеси перетворення монооксиду карбону та метанолу.....	75
Список рекомендованої літератури.....	88

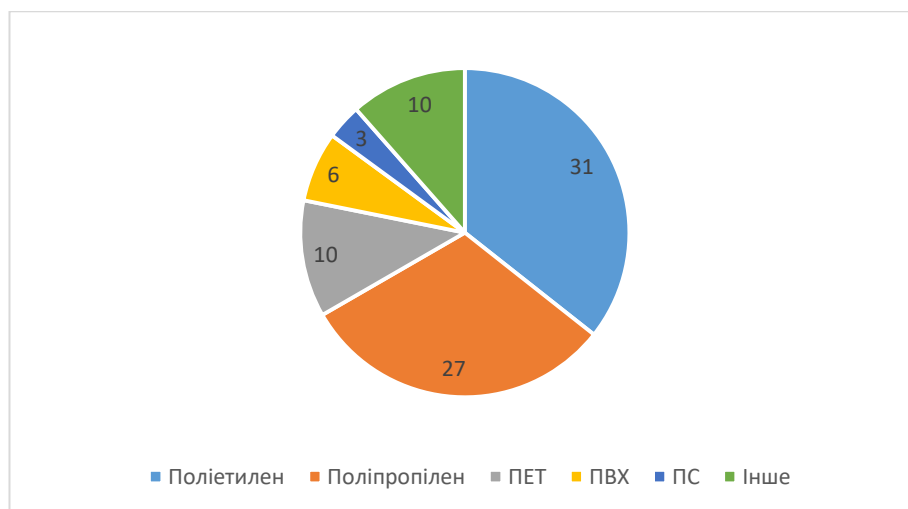
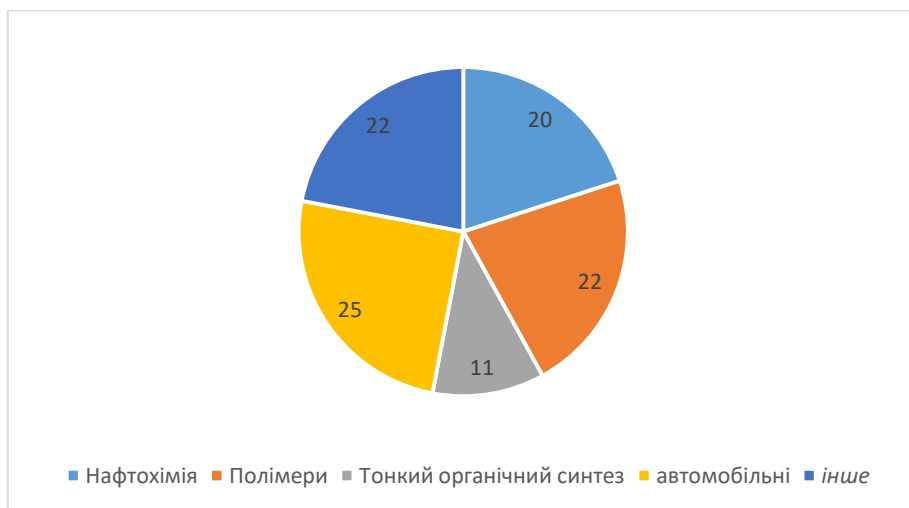
## ВСТУП

Посібник спрямований на отримання знань про каталітичні процеси одержання органічних сполук, які реалізовані в промисловому масштабі. Наведено дані про використання каталітичних технологій у нафтопереробній та нафтохімічній промисловості, у індустрії виробництва полімерів та фармацевтичній промисловості. Посібник містить класифікацію каталізаторів і каталітичних процесів та приклади практичної реалізації з описом особливостей режимів, обладнання, механізмів процесів а також проблем, які потребують вирішення. Одним із головних завдань посібника є продемонструвати, що використання каталітичних технологій є найважливішою тенденцією сучасної органічної хімії, оскільки дозволяє створювати технологічні ланцюжки з використанням різноманітних, іноді неочікуваних, джерел сировини. У сучасному світі інноваційні розробки, засновані на глибокому розумінні фундаментальних принципів протікання хімічних процесів є однією з основ сталого розвитку не тільки промисловості, але й суспільства в цілому. Каталітичні технології дозволяють надзвичайно підвищити ефективність виробництва і наблизити його до стандартів «зеленої хімії», які передбачають максимальну ефективність використання сировини, мінімальну кількість відходів, що потребують утилізації, мінімальні викиди летких органічних сполук та мінімальне використання водних ресурсів. Правильний вибір каталізатора забезпечує високу селективність, а отже і мінімум відходів. Висока ефективність означає зменшення витрат на очищення та утилізацію. Застосування промислових процесів, які базуються на каталітичних технологіях дозволяє значною мірою вирішити проблеми, пов'язані з наростаючим дефіцитом мінеральних ресурсів.

# 1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ТА КЛАСИФІКАЦІЯ ПРОМИСЛОВИХ КАТАЛІТИЧНИХ ПРОЦЕСІВ ТА КАТАЛІЗАТОРІВ

## Характеристика каталітичних процесів

Клас сполук	Тип реакції	Приклади
Перехідні метали	Гідрування-дегідрування, гідрогеноліз (окиснення)	Fe, Ni, Pd, Pt, Ag
Напівпровідники та оксиди перехідних металів	Окиснення, дегідрування, десульфування, гідроочищення	NiO, ZnO, MnO <sub>2</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MoO <sub>3</sub> , WS <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Оксиди елементів головних груп, кислота та кислотні оксиди, кислоти Льюїса	Дегідратація-гідратація, полімеризація, ізомеризація, крекінг, алкілування, гідроліз, естерифікація	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , HgO, H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , BF <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , цеоліти, V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Основи	Полімеризація	Na/NH <sub>3</sub>
Комплекси перехідних металів	Гідроформілювання, полімеризація, окиснення, метатезис	[Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> ], TiCl <sub>4</sub> /Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> , CuCl <sub>2</sub> /PtCl <sub>2</sub> , WO <sub>3</sub> , WCl <sub>6</sub>
Біфункціональні каталізатори	Ізомеризація + гідрування- дегідрування	H <sub>2</sub> [PtCl <sub>6</sub> ], SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ензими	Різне	Амілаза, протеаза, ліпаза, уреаза
Реакції між реагентами, які не змішуються	Різне	Четвертинні солі амонію

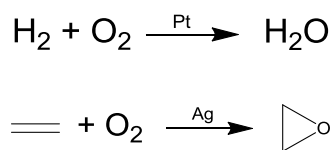


Діаграма розподілу каталізаторів для полімеризації

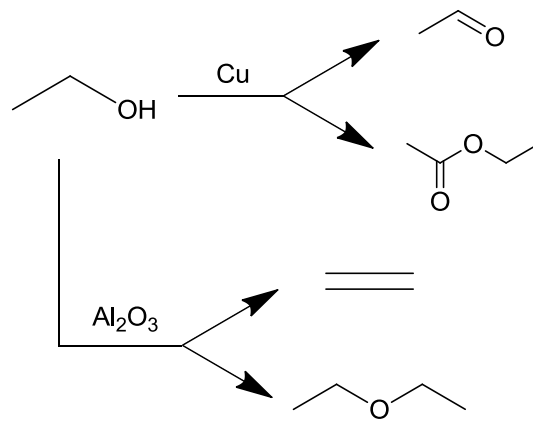
### Вибір каталізатора (критерії)

- 1) Селективність
- 2) Можливість утворення невірноважних продуктів
- 3) Підвищення швидкості реакції
- 4) Можливість відновлення

Відомо, що каталізатор прискорює швидкість реакції, але насправді багато реакцій без каталізатора просто не йдуть:

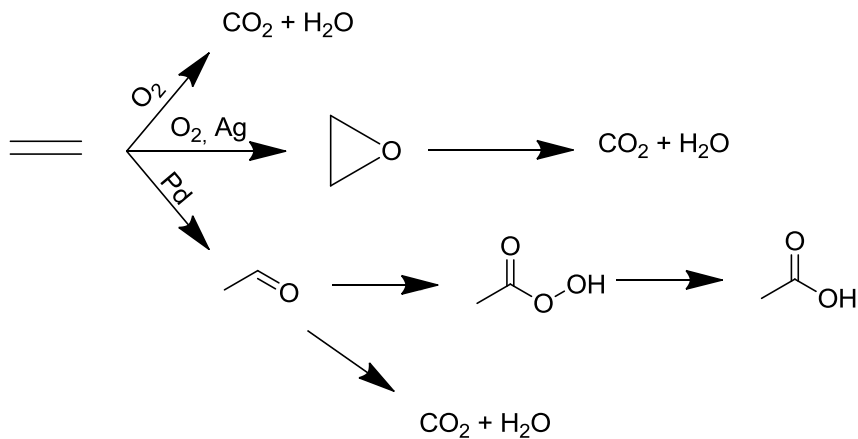
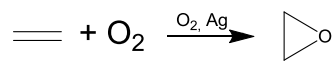


При цьому каталізатор може прискорювати і конкурентні процеси:



В залежності від умов

Висока селективність не просто підвищує економічну ефективність, а зменшує проблему побічних продуктів, очищення цільового продукту та ін.

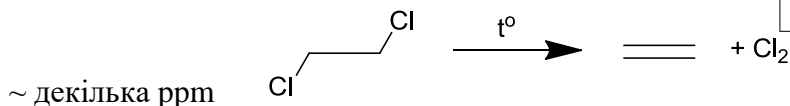


Срібний каталізатор – 15% Ag нанесений на інертний носій

Проблемою процесів окиснення є надмірна

швидкість процесу. Тому застосовують добавки

дихлоретану



Хлор адсорбується на поверхні і гальмує адсорбцію O<sub>2</sub> і горіння

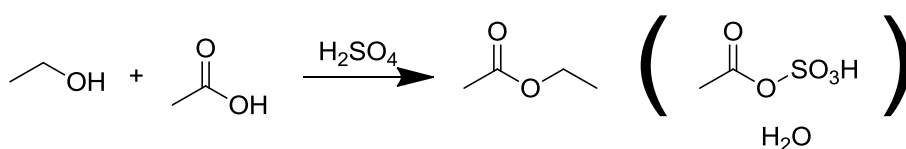
~3\*10<sup>-4</sup> - 3\*10<sup>-3</sup> K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup> - промотори.

### Регенерація каталізатора

Декілька варіантів, коли вона не потрібна, або неможлива:

- 1) Каталізатор може бути дуже дешевим – можна обійтися без відновлення;
- 2) Каталізатор супер селективний, застосовується в дуже малих кількостях – можна обійтися без відновлення;
- 3) В кінці реакції змінюється і не підлягає регенерації.

Ось характерний приклад дуже відомої реакції



В кінці процесу  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в початковій формі відсутня (була концентрована, стала розведена) – приклад дешевого каталізатора.

Приклад вискоєфективного – кат. Циглера-Натта п'ятого покоління (пропілен – поліпропілен) 0,5кг/35т продукту, а металоцени навіть більш активні. Виділення та регенерація каталізатора недоцільні.

Інший приклад – достатньо дорогі автомобільні каталізатори – 75% їх вартості складають Pd, Pt, Rh. У такій країні, як США, щороку регенерують більше 6т платинових металів.

### Деактивація каталізаторів

Гомогенний каталізатор, як правило, важче регенерувати, ніж гетерогенні, які можна відділити, наприклад, фільтруванням

Гетерогенні (деактивуються у термін до року)



Для організації регенерації часто використовують паралельний реактор

Характерні приклади:



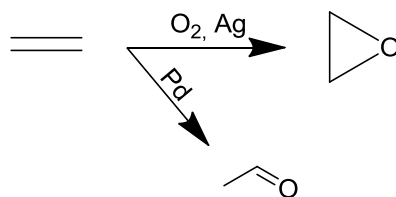
А) Ni на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (γ)- кубічної структури – стійка форма і при 1100°C, а в реакційній суміші вуглеводнів при 400°C переходить у гексагональну структуру, α-форму, незворотно;

Б) Каталізатор риформінгу- зворотно дезактивується в результаті гідролізу;

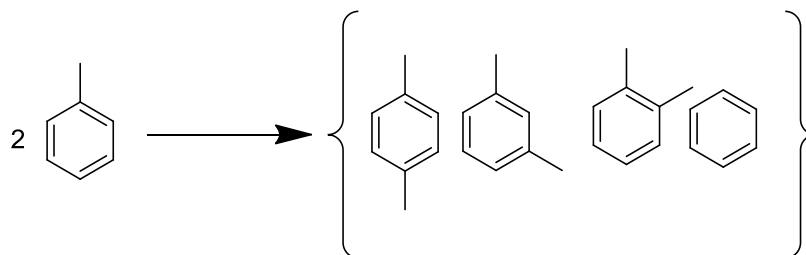
В) Коксування вуглеводнів на Ni призводить до відкладення карбону, їх можна зняти (відпарювання реакційних колон)

### Нерівноважні продукти

Вже наведені приклади



А також, – диспропорціювання толуєну до ксилєнів та бензену за схемою

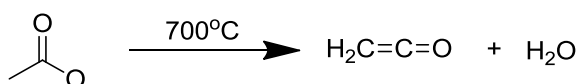


На цеолітах ізомери утворюються приблизно у рівних співвідношеннях, але пара- та орто-ізомери, які є більш цінними, після синтезу легко дифундують з пор каталізатора. Мета –ізомер дифундує гірше і в продуктах реакції його менше.

### Гомогенний та гетерогенний каталіз

(Різниця між гомогенними та гетерогенними каталітичними процесами)

**Гомогенні:** плюси - легко вводити в реакційну суміш, мінуси – важко видалити. Швидкість пропорційна концентрації каталізатора, частіше використовують у лабораторній практиці



**Гетерогенні** – реакція іде на межі поділу фаз. Плюси – можливість застосовувати на нерухомому шарі та у зрідженому шарі, застосовується у безперервних процесах, мінуси – необхідно регулювати процеси тепловідводу(нерухомий шар) та гідродинамічний режим (у зрідженому шарі).

Реактори гетерогенного каталізу

З нерухомим шаром –1 см діаметру в трубах або на сітці.

Проблеми:

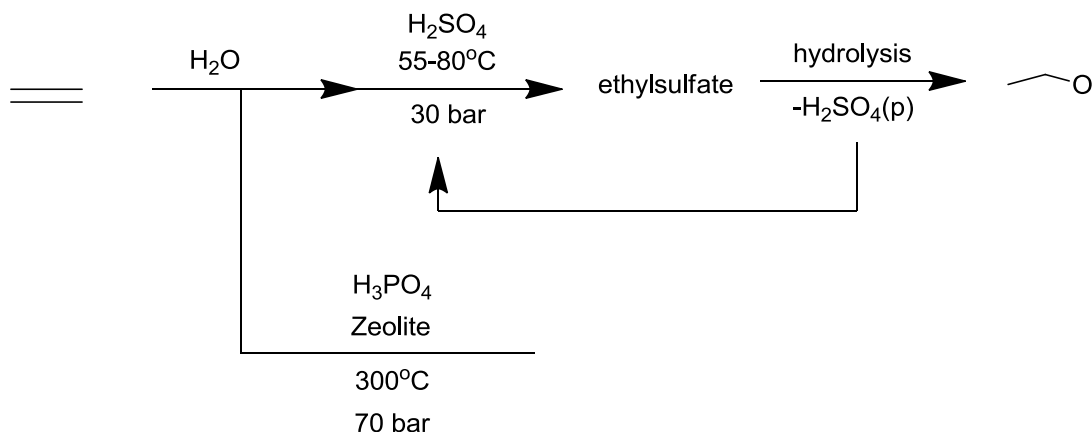
- 1) Трубки важко відновити після дезактивації каталізатора;
- 2) Проблеми масопереносу реагентів та продуктів;
- 3) Відвід тепла.

У зрідженому шарі – розміри як пісок або зерно.

Мінус – висока чутливість до сталості складу газового потоку.

Плюси – легко переміщувати каталізатор в інший апарат для регенерації, нема проблеми з дифузиею реагентів та продуктів, легше відводити тепло.

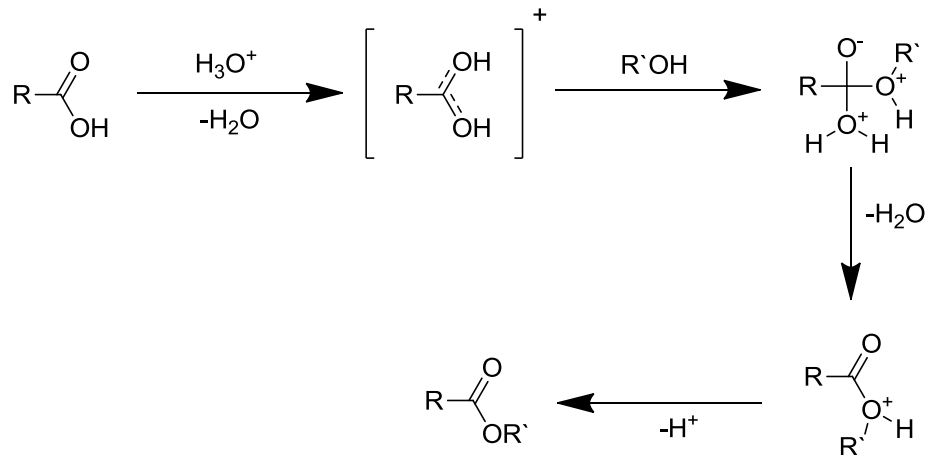
**Імобілізація гомогенного каталізатора** – спроба поєднати переваги гомогенного та гетерогенного каталізу



## - КИСЛОТНІ ТА ОСНОВНІ КАТАЛІЗАТОРИ

Каталіз кислотами (найбільш поширена форма у нафтопереробці)

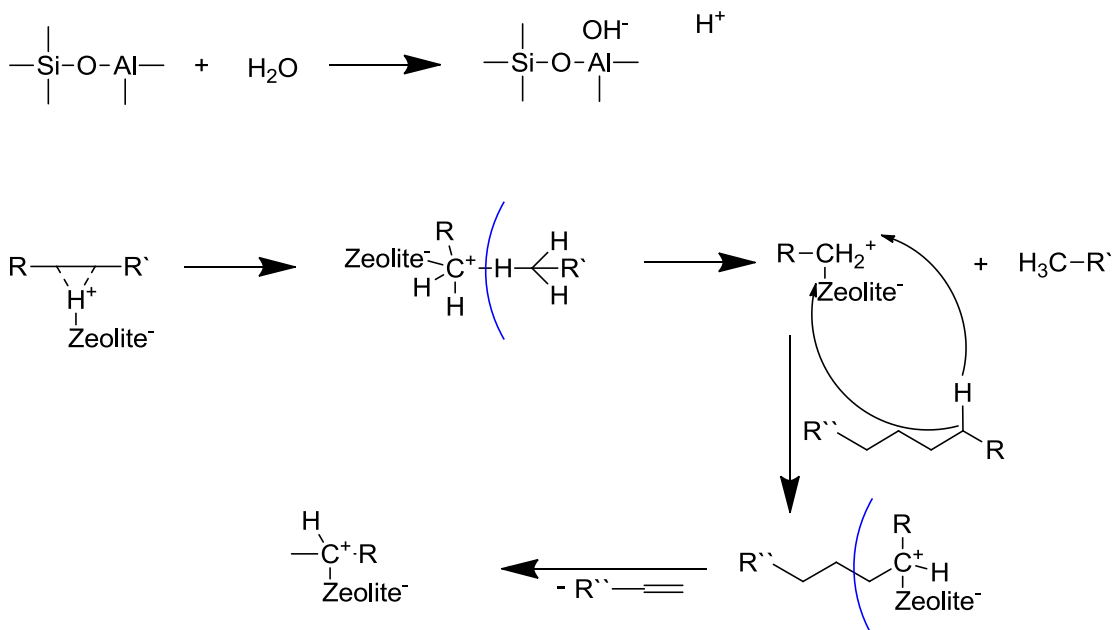
- Алкілювання  $\text{AlCl}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{H}^+\text{AlCl}_4^-$
- Естерифікація ( $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ )



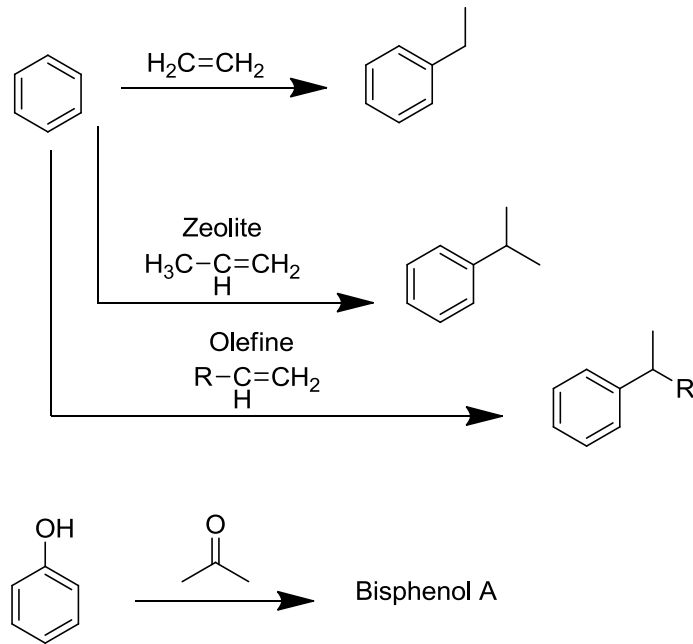
### Каталітичний крекінг

Спочатку (Гудрі ~ 1930) запропонував застосовувати суміш  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  для отримання бензинових фракцій, тепер Цеоліти + рідкоземельні, дозволяють отримати  $\text{C}_3\text{-C}_5$  продукти (Алкени для алкілювання та олігомеризації) та високооктанові добавки, оксигенати і т.п.

Цеоліти – алюмосилікати - основа стереоселективного каталізу. Кожен атом Si зв'язаний із чотирма тетрадричними атомами O. Заміна Si на Al (валентність 3) призводить до утворення вакантної тетрадричної позиції, на яку може бути прийнята електронна пара → аналог кислоти Льюїса.



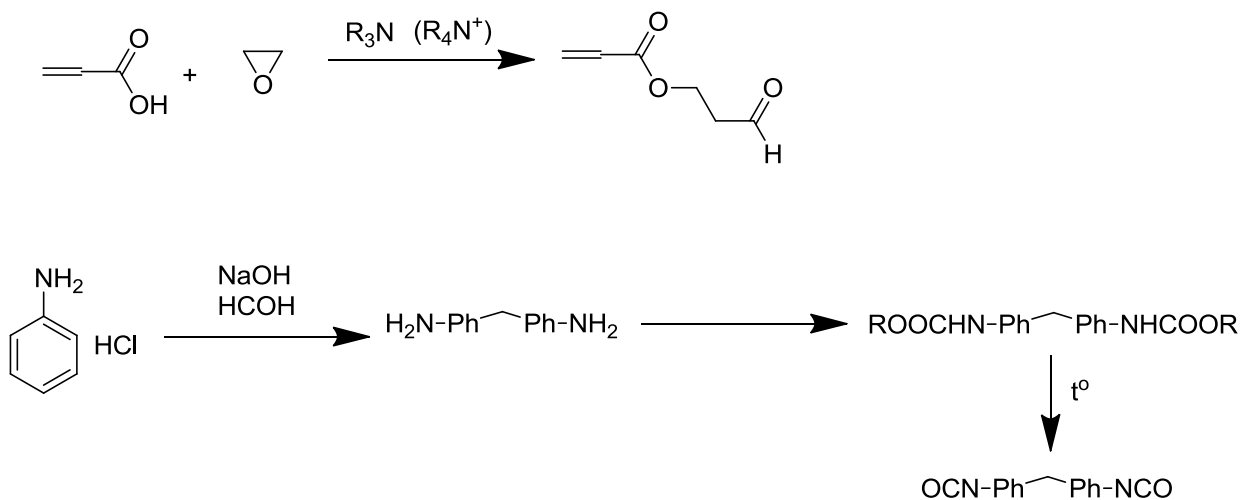
Раніше – 35% бензину, тепер C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> (для алкілатів та оксигенатів), олефіни, пропілен.

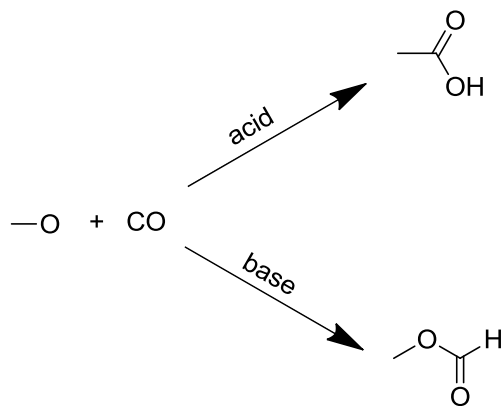
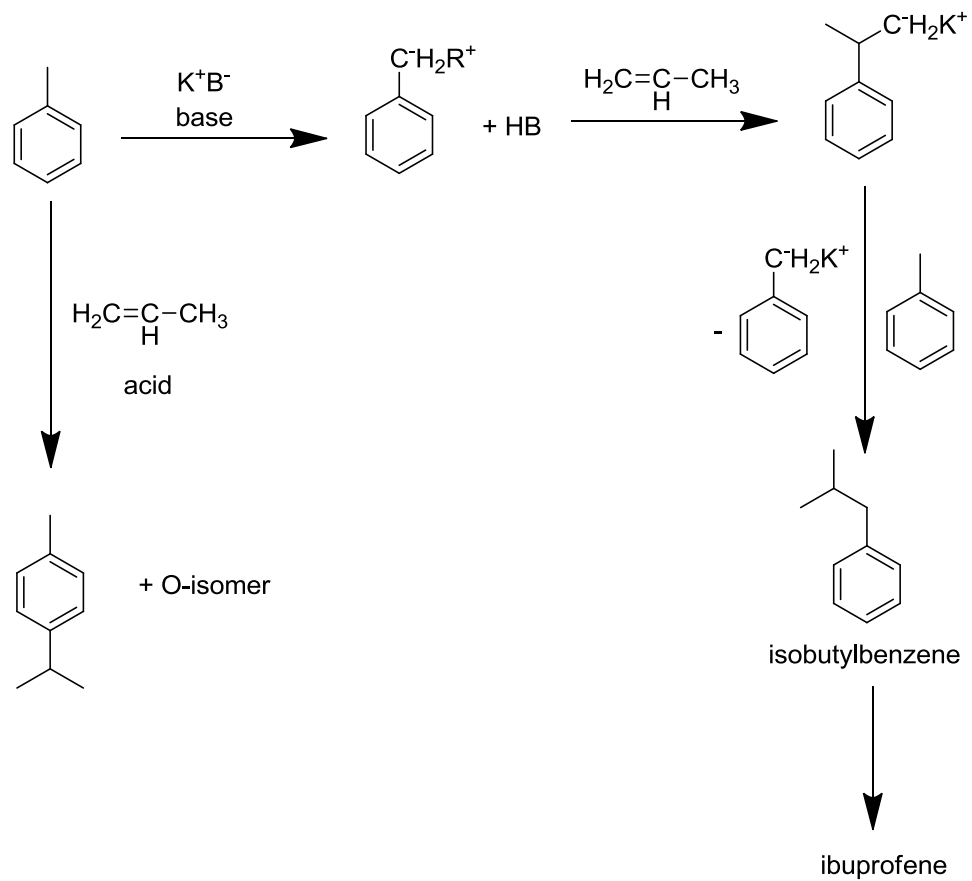


Основні каталізатори відносна рідкість. Основні застосування:

- Фенол – формальдегідні смоли
- Утворення ізоціанатів
- Епоксидування

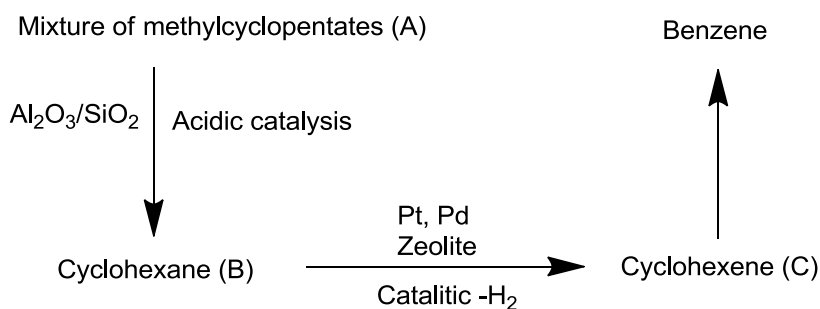
В багатьох випадках застосування кислотних та основних каталізаторів призводить до утворення абсолютно різних продуктів.





### Біфункціональні каталізатори

Риформінг – комбінація кислотного каталізатора (ізомеризація) ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) та каталізатора гідрування-дегідрування (Pt). Сучасний - сплав Rh-Pt нанесений на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , частково отруєний сульфуром

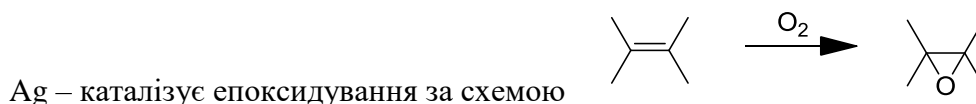


A → C тільки при наявності біфункціонального каталізатора

Тип реакції  $A \rightleftharpoons B \rightarrow C$ : реакція йде зі зміщенням рівноваги, оскільки B виводиться із реакційної суміші

### Каталіз металами, оксидами

Більшість гетерогенних каталізаторів – метали та їх оксиди



Pt, P – каталізують процеси гідрування-дегідрування, гідрогеноліз

На поверхні відбувається хемосорбція реагентів ( $\Delta H \sim 400$  кДж/моль), активність залежить від стану d-орбіталей

### Автомобільні каталізатори

Дуже ефективні. Час контакту 100-400 мілісекунд, велика поверхня обміну.

Благородні метали на пористому  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Pt, Pd, ...).

Одночасно відбуваються два протилежних процеси:

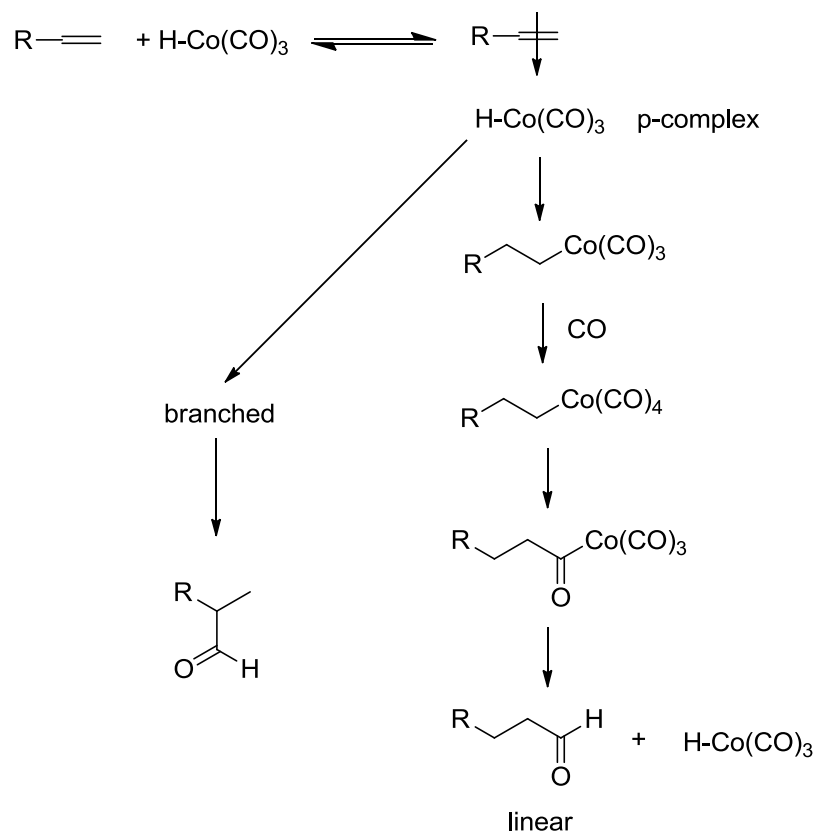
Відновлення  $\text{NO}_x \rightarrow \text{N}_2$

Окиснення  $\text{CH}_4, \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$

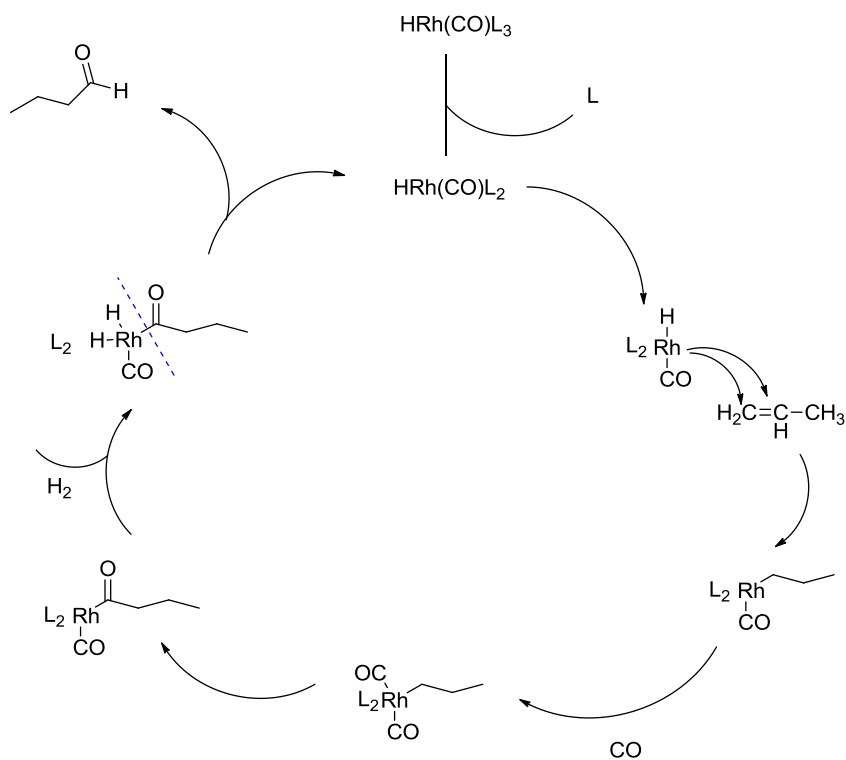
### Координаційний каталіз

Перехідні метали – d-орбіталі активують органічні молекули і ті вступають в недоступне перетворення. Ліганди утворюють високоорганізоване оточення в координаційній сфері.

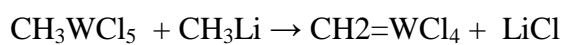
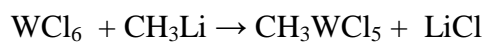
#### 1) Оксо-синтез $\alpha$ -олефіни → альдегіди (анти-Марковников)



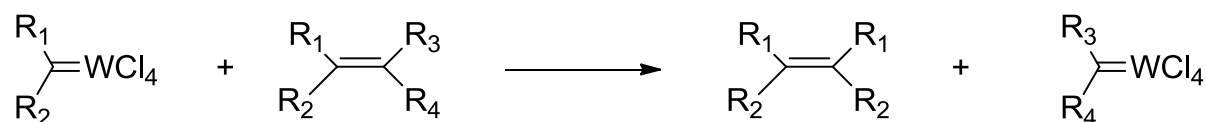
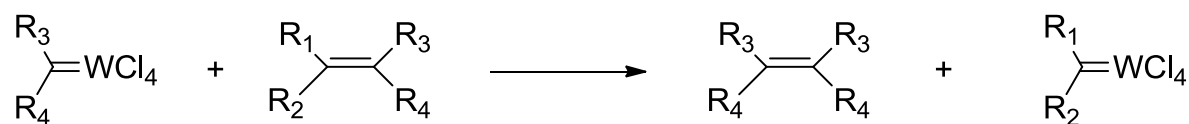
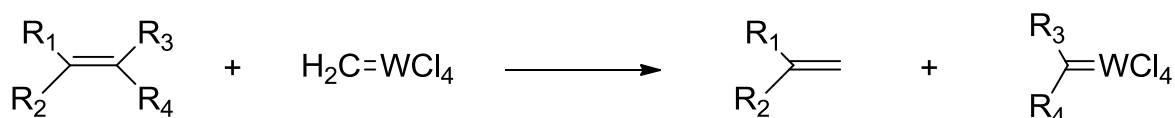
Застосування родієвого каталізатора  $\text{HPh}_3\text{PRhCO}$  дозволяє селективно отримувати лінійний продукт



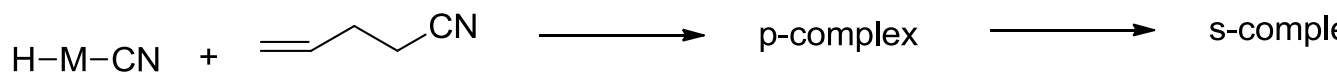
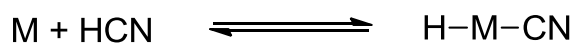
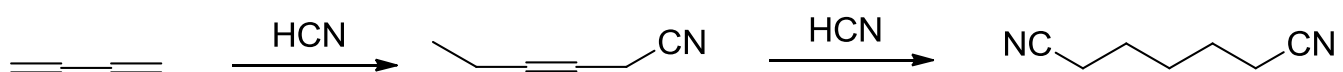
## Метатезис



подібний карбенам



## Отримання динітрилів



Також пояснюють впливом лігандів  $\text{Ni}[(\text{POAr}_3)_4]$

Одним із найяскравіших прикладів- отримання стереорегулярного поліпропілену при застосуванні каталізатор Циглера-Натта  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \text{TiCl}_4$ .



## 2. КАТАЛІТИЧНІ ПРОЦЕСИ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ТА ОЛІГОМЕРИЗАЦІЇ ЕТИЛЕНУ

Поліетилен є найбільш тонажним полімерним продуктом. Щорічне споживання пластиків приблизно 370млн Т, а щорічне виробництво Поліетилену (ПЕ) становить приблизно 50млн т.

Зростання виробництва щороку – на 1 млн т. Розподіл за типами ~48% HDPE, решта – LDPE та LLDPE (~ 24 та 28% відповідно)

Таблиця 2.1. Порівняльна характеристика властивостей різних типів поліетилену.

	<b>LDPE</b>	<b>HDPE</b>	<b>LLDPE</b>
Ініціатор або каталізатор	O <sub>2</sub> , пероксиди	К-р Циглера, Phillips	Оксиди металів, Циглера
Т реакції (°C)	200-300	60	60
Тиск (бар)	1300-2600	1-300	1-300
Кристалічність (%)	55	85-95	55
Густина (г/см <sup>3</sup> )	0,915-0,925	0,945-0,965	0,915-0,925
Сополімер	-	1-бутен	1-бутен, 1-гексен, 1-октен
Розтягнення на розрив (%)	500	10-1000	500
Тип структури	Розгалуджена	Лінійна	Лінійна з короткими розгалудженнями

Полімеризація етилену в радикальних умовах при ініціюванні киснем або пероксидами можливо за умов високого тиску, коли цей процес стає термодинамічно найбільш вигідним.

Процес було відкрито випадково при спробах отримати олігомери етилену з метою виробництва компонентів палива (Standard oil of Indiana та Phillips Petroleum). Початково цей продукт був не придатним до промислового застосування.

Продукт, наближений до HDPE, було отримано в присутності оксиду молибдену, нанесеного на SiO<sub>2</sub> (Standard oil of Indiana) або оксиду хрому на SiO<sub>2</sub> або Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Phillips Petroleum). Компанія Phillips довела дослідження до промислової реалізації. Першим масовим виробом, який зіграв важливу рекламну роль, був спортивний обруч (Hula hoop).

Револьюційна технологія полімеризації етилену, розроблена Циглером у 1954 році (Karl Ziegler). Він успішно провів олігомеризацію етилену в присутності алкілалюмінію. Неочікувано в присутності етилату алюмінію, забрудненому солями металу, утворився лінійний поліетилен великої молекулярної маси.

Подальші дослідження привели до створення каталізатора Циглера, який є комбінацією триетилалюмінію з тетрахлоридом титану (Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>/ TiCl<sub>4</sub>). Пізніше цей процес був розвинений для полімеризації пропілену (Нагта) та практично для будь-яких ненасичених сполук.

#### Деталі технології

LDPE отримують в автоклаві або, частіше, в трубчатому реакторі (легше організувати утилізацію тепла). Утворюється частково розгалуджений продукт, придатний для обробки паперу або твердих покриттів (вища ступінь розгалудженості). Менш розгалуджений полімер придатний для виробництва плівок. В трубчатому реакторі ступінь перетворення етилену становить 35%, а 65% ідуть на рецикл.

Розгалуджений характер полімерних ланцюгів LDPE перешкоджає їх щільній упаковці, що відображається на його характеристиках (див. таблицю 1).

Полімерні ланцюги HDPE не містять розгалуджень, тому мають більш щільну упаковку, вищу кристалічність та T топлення, густину. В той же час більша м'якість LDPE забезпечує кращі характеристики на розтягнення та прокол і робить його зручним для виготовлення пакувальних плівок.

Розвиток технологій отримання LLDPE з часом, імовірно, призведе до припинення розвитку процесів отримання LDPE. З метою отримання LLDPE до реакційної суміші додають деяку кількість (2-4%) термінальних алкенів (1-бутен, 1-гексен, 4-октен), які дозволяють контролювано зменшувати щільність упаковки молекул поліетилену. Незначні розгалуження також покращують низькотемпературні властивості.

Виробництво HDPE зараз реалізують із додаванням малих кількостей алкенів. Це також дозволяє запобігти утворенню полімерів занадто великої молекулярної маси. Процес є неенергоємним і дуже економічним. Ступінь конверсії 100%.

Для процесу застосовують усі можливі технології полімеризації: в розчині, суспензійний, емульсійний, у зрідженому шарі або газофазно.

При суспензійному методі каталізатор диспергується в розчиннику (гексен), а етилен полімеризується в каскаді реакторів (можуть бути ідеального перемішування або трубчасті). Так отримують до 70% HDPE.

Газофазний метод або у зрідженому шарі реалізований промислово такими гігантами як Dow Chemical (Union Carbide), BASF, BP. В цих процесах потік етилену, в якому відбувається ріст полімерних частинок, також відіграє роль утилізатора тепла реакції. Ріст частинок до діаметру 500 мікрон займає ~3-5 год. За цей час 2-3% етилену полімеризується ( $T \sim 85-105^{\circ}\text{C}$ , 20 бар), а решта рециклізується.

Полімер, отриманий суспензійним методом необхідно піддавати екструзії (енергоємна процедура). Отриманий у зрідженому шарі - не потребує цієї додаткової процедури.

Існує також поліетилен дуже високої густини ( $\sim 0,941 \text{ г/см}^3$  та вище). Має обмежене застосування для виробництва пластикових волокон великої міцності. Отримують в умовах отримання HDPE без додавання сомономерів. Одне з оригінальних застосувань – покриття. Він замінює дорожчий ПТФЕ.

#### Металоценовий поліетилен:

На відміну від каталізатора Циглера металоценові каталізатори мають вузький спектр молекулярних мас, а також стереорегулярну будову, оскільки металоцени є каталітично активними тільки з однієї сторони. Металоценові полімери є більш дорогими, тому використовуються у вигляді додатків.

Дуже низької густини поліетилен ( $0,88-0,915 \text{ г/см}^3$ ) отримують в присутності  $\sim 10\%$  коротколанцюгових алкенів, переважно на металоценових каталізаторах.

Алкени для сополімеризації з етиленом отримують або олігомеризацією етилену, або (бутен-1) – шляхом виділення з  $C_4$  – фракції крекінгу.

#### «Зелений» поліетилен

Так намагаються кваліфікувати поліетилен, який отримують частково із застосуванням в якості вихідної сировини – етанолу та цукрози з цукрової тростини. Braskem – бразильський виробник.

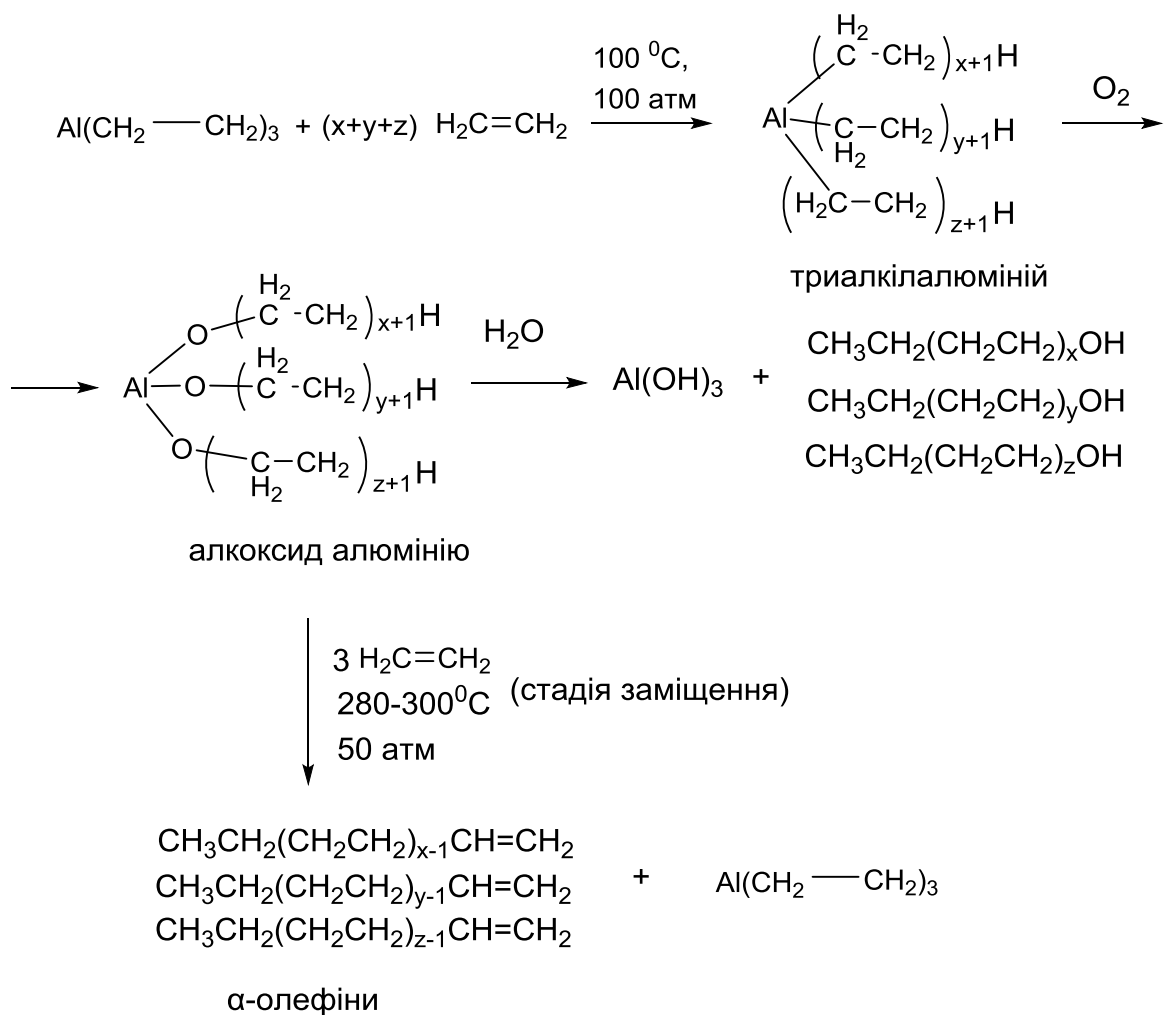
#### Олігомеризація етилену

Радикальна олігомеризація етилену неможлива через високу реакційну здатність інтермедіатів. Вона призводить до утворення продуктів великої молекулярної маси. Тільки відкриття та розвиток технологій із застосуванням каталізаторів Циглера дозволило розробити промислові процеси олігомеризації. Ці каталізатори спрямовують процес через іонні інтермедіати, які мають значно нижчу енергію.

Димеризація етилену можлива як до бутену-1, так і до більш термодинамічної стійкого бутену-2.

Перша комерційна реалізація процесу димеризації етилену до бутену-1 пов'язана з технологіями отримання LLDPE і була здійснена компанією SABIC (Saudi Arabia). Це один із найпотужніших світових операторів нафти та нафтопродуктів. Потужність становить 50 000 метричних тон на рік. У процесі використано титановий каталізатор, який утворює інтермедіат циклопентилтитан, що розкладається до бутену-1.

Олігомеризація за Циглером іде через утворення триетилалюмінію і зображена на схемі:



Алкоксид алюмінію, який утворюється при взаємодії триалкілалюмінію з киснем може бути або гідролізований до суміші первинних спиртів C<sub>4</sub>-C<sub>24</sub>, або при підвищенні температури до 280-300 °C з одночасним зниженням тиску до 50 там вступати у реакції деко позицію з етиленом і утворювати суміш α-олефінів.

І α-олефіни, і жирні спирти є цінними промисловими продуктами, зокрема, для синтезу біорозщеплюваних ПАР з огляду на їх лінійну будову.

Жирні спирти мають ширше застосування. α-Олефіни шляхом оксосинтезу також можуть бути перетворені на жирні спирти з (+1) атомом карбону.

C<sub>10</sub> α-олефіни шляхом тримеризації перетворюють на основу для синтетичних лубрикантів (змащувальні речовини). C<sub>18</sub>-продукти шляхом сульфування перетворюють на синтетичні ПАР для промислових та побутових і навіть косметичних засобів в залежності від ступеня очищення.

C<sub>6</sub>-C<sub>4</sub> олефіни – комономері в реакціях полімеризації поліетилену.

C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> – також бажані для технічних потреб фракції.

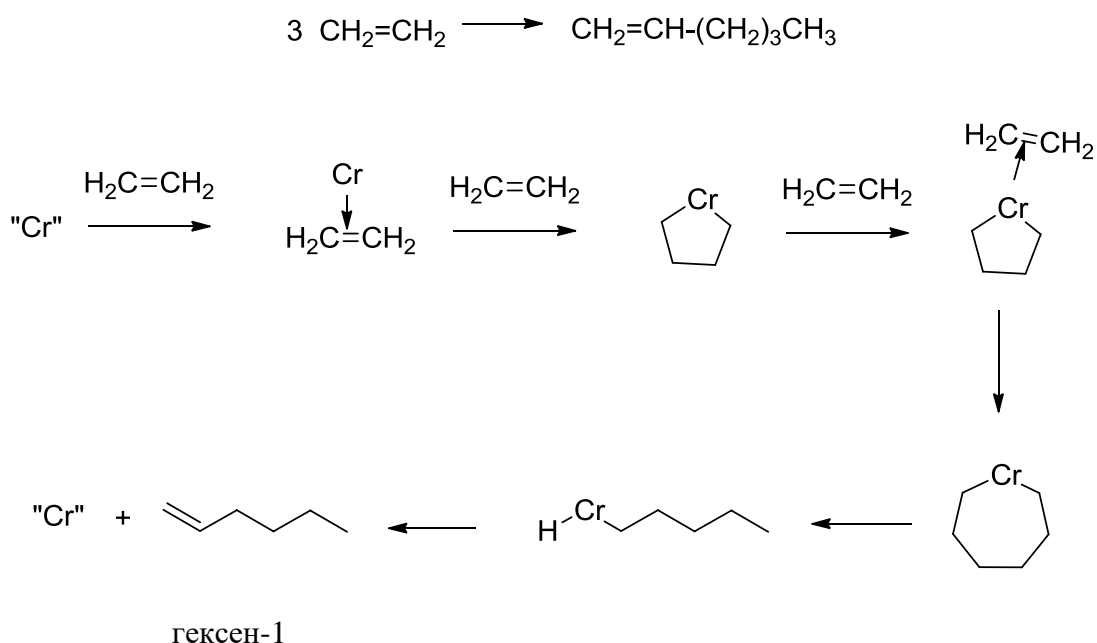
Розподіл фракцій є важливим питанням. Підвищення температури до 300 °С дозволяє збільшити вихід легких фракцій C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>, оскільки полегшує стадію заміщення. Підвищення тиску сприяє росту довжини ланцюга і збільшення виходу C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> з 10-18 % до 20-35 %.

Реалізація умов стадії заміщення дозволяє зменшити до каталітичних кількостей триетилалюмінію, оскільки в цьому випадку він регенерується в реакційній суміші. На відміну для отримання спиртів необхідні еквімолярні кількості триетилалюмінію, оскільки кінцевим продуктом є Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>.

Інша технологія отримання лінійних α-олефінів, реалізована комерційно, ґрунтується на застосуванні гомогенного нікелевого каталізатора. В якості лігандів використання 2-дифенілфосфіно-1-нафталенсульфонова кислота. Технологія дозволяє отримати суміш, що містить 45-75% C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> фракцій лінійних α-олефінів.

Також є інформація про процес, який використовує цирконій/алюмінієвий каталізатор.

Phillips Petroleum розробили процес тримеризації етилену до 1-гексену.



Склад «Cr» не розкривається.

Дещо подібний підхід компанії Sasso. У цьому випадку дев'ятичленний цикл за участю каталізатора на основі хрому розкривається з утворенням октену-1. Виробництво потужність 190000 метричних тон реалізовано у Південній Африці.

## Процес отримання вищих олефінів Shell (SHOP) (Shell High Olefins Process)

Це один з найбільш досконалих та наукоємних процесів нафтохімічного виробництва. Базується на застосуванні в якості каталізатора  $\text{NiCl}_2$  в комплексі з лігандоутворювачами дифенілфосфіноцтової кислоти та трифенілфосфіну. Додатки боргідриду натрію служать для перетворення солі нікелю на гідрид нікелю, а гліколь (1,4-бутандіол) є розчинником для реагентів.

Умови олігомеризації –  $100^\circ\text{C}$ , 40 bar, надлишок етилену.

Розподіл продуктів:

40,5 %  $\text{C}_{10}\text{-C}_{18}$   $\alpha$ -олефінів

41 %  $\text{C}_4\text{-C}_8$   $\alpha$ -олефінів

18,5 %  $> \text{C}_{20}$   $\alpha$ -олефінів

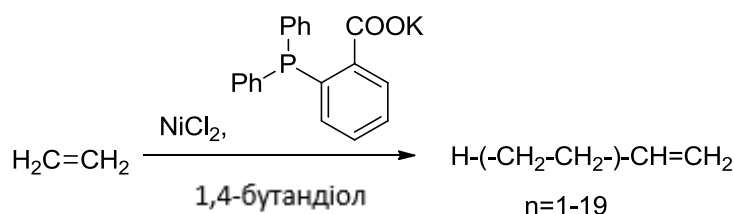
Такий склад продуктів подібний тому, що утворюється при олігомеризації на каталізаторах Циглера без трансалкілювання. Продукти реакції відділяються, оскільки є нерозчинними в 1,4-бутандіолі.

Початково метою розробки процесу було заміщення синтетичними речовинами спиртів, які отримують шляхом переробки кокосової та пальмоядрової олій. Спирти, які отримують із жирних кислот цих олій містять 12-14 атомів карбону і є основою виробництва багатьох ПАР. Прийнятною є також сировина з дещо меншою та більшою довжиною ланцюга.

Для розробки SHOP було використано комбінацію з чотирьох відомих процесів, що є ілюстрацією того, як використовуючи відомі знання можна створювати нові ефективні технологічні рішення.

### Схема SHOP

#### 1. Олігомеризація:



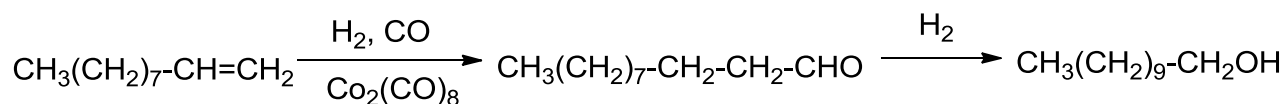
2. Фракціонування  $\alpha$ -олефінів:

$C_{10}$ - $C_{14}$   $\alpha$ -олефіни

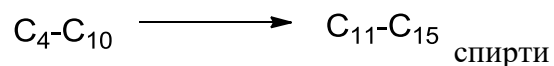
$C_4$ - $C_8$   $\alpha$ -олефіни

$C_{15}$ - $C_{40}$   $\alpha$ -олефіни

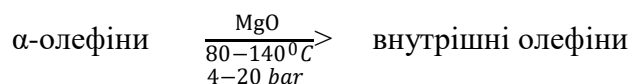
3. Оксосинтез (лінійне гідроформілювання), наприклад:



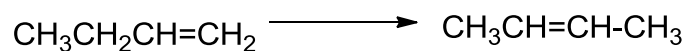
або



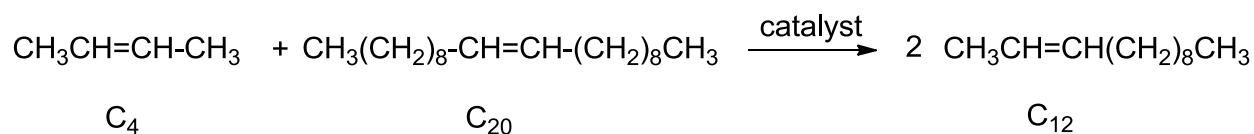
4. Ізомеризація:



Наприклад:



5. Метатезис (диспропорціонування), наприклад:



6. Фракціонування внутрішніх олефінів:

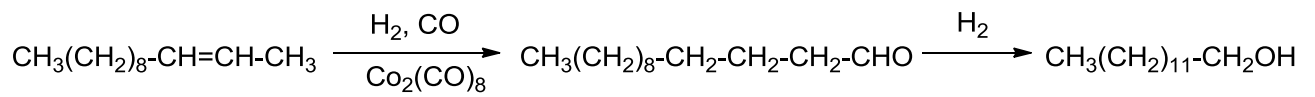
$C_{10}$ - $C_{14}$

$C_4$ - $C_8$

$C_{16}$ - $C_{40}$

7. Оксосинтез (лінійне гідроформілювання внутрішніх олефінів):





C<sub>12</sub> внутрішній

C<sub>13</sub> альдегід

C<sub>13</sub> спирт

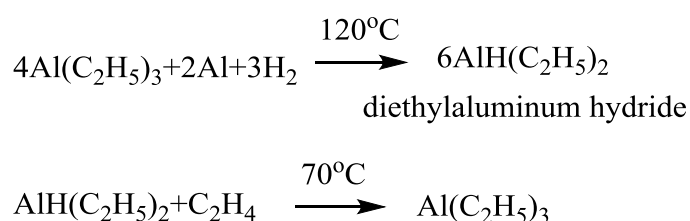
олефін

#### 8. Повтор стадій 5, 6, 7.

У цій схемі важливо, що дикобальт октакарбоніл дозволяє проводити саме лінійне гідроформілювання внутрішніх олефінів. Процес є гнучким. Фракції C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> можуть бути відділені шляхом дистиляції для синтезу LLDPE, а фракції C<sub>10</sub> - для синтезу лубрікантів.

### 3. КАТАЛІТИЧНІ ПРОЦЕСИ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ТА ОЛІГОМЕРИЗАЦІЇ ПРОПЕНУ

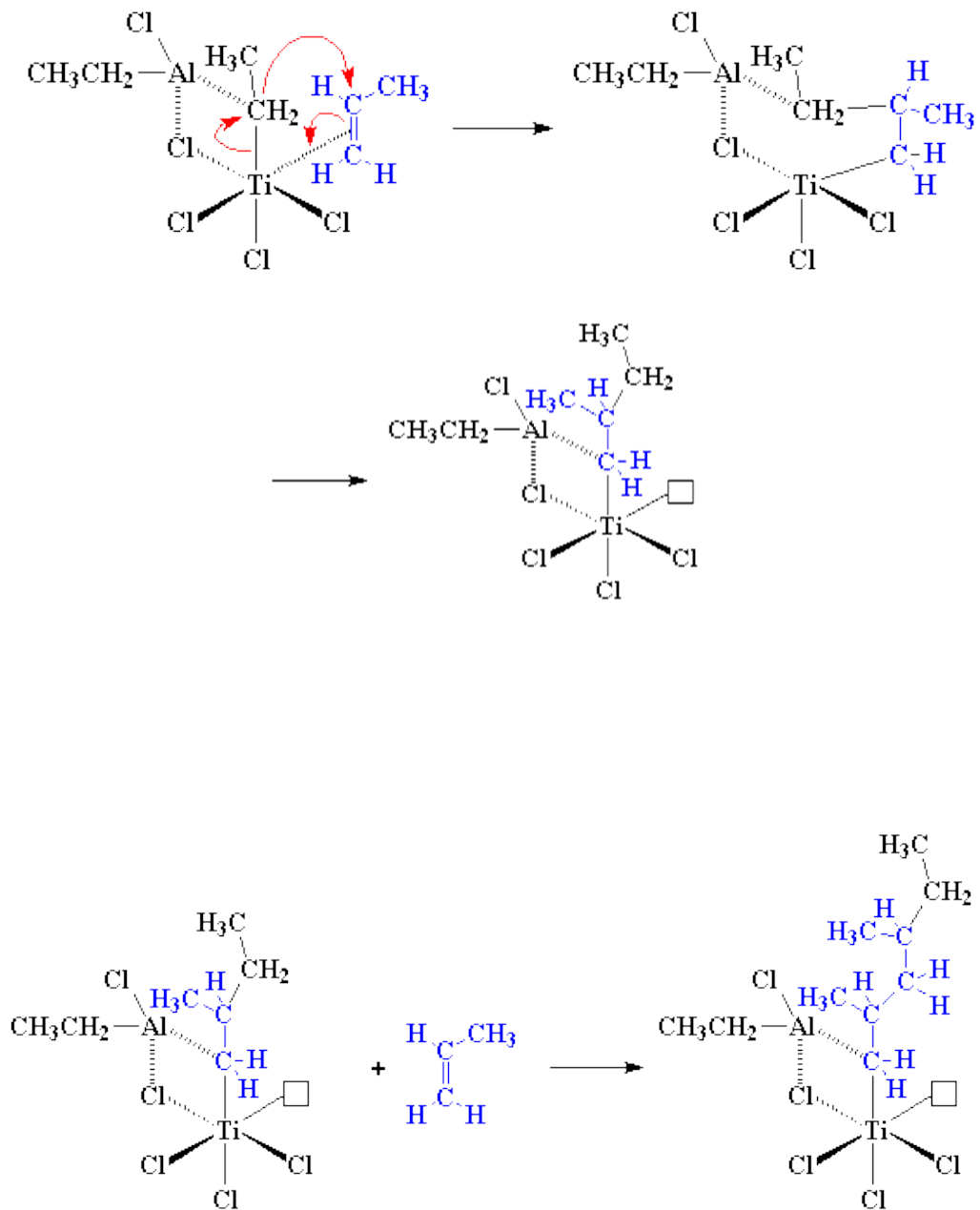
**Триетилалюміній** - важливий компонент каталізаторів Циглера-Натта. Не може бути отриманий безпосередньо з етилену, алюмінію та водню, оскільки при необхідних температурах утворюються олігомери. Триетилалюміній можна отримати з триізобутилалюмінію обміном алкілу. Цей триетилалюміній може бути використаний для синтезу більшої кількості за схемою:



#### Полімери та сополімери пропілену

Полімеризація пропілену – каталітичний процес у присутності каталізаторів Цингlera – Натта, які є комплексами хлоридів ( $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ) та етилату алюмінію в комплексі з кислотами Льюїса та інших додатків, наприклад  $\text{MgO}$  або  $\text{MgCl}_2$ . Кислоти Льюїса забезпечують стереоспецифічний характер полімерів. Завдяки бічному метильному радикалу поліпропілен (ПП) існує в двох кристалічних формах – ізотактичній та синдіотактичній, а також у аморфній атактичній формі.

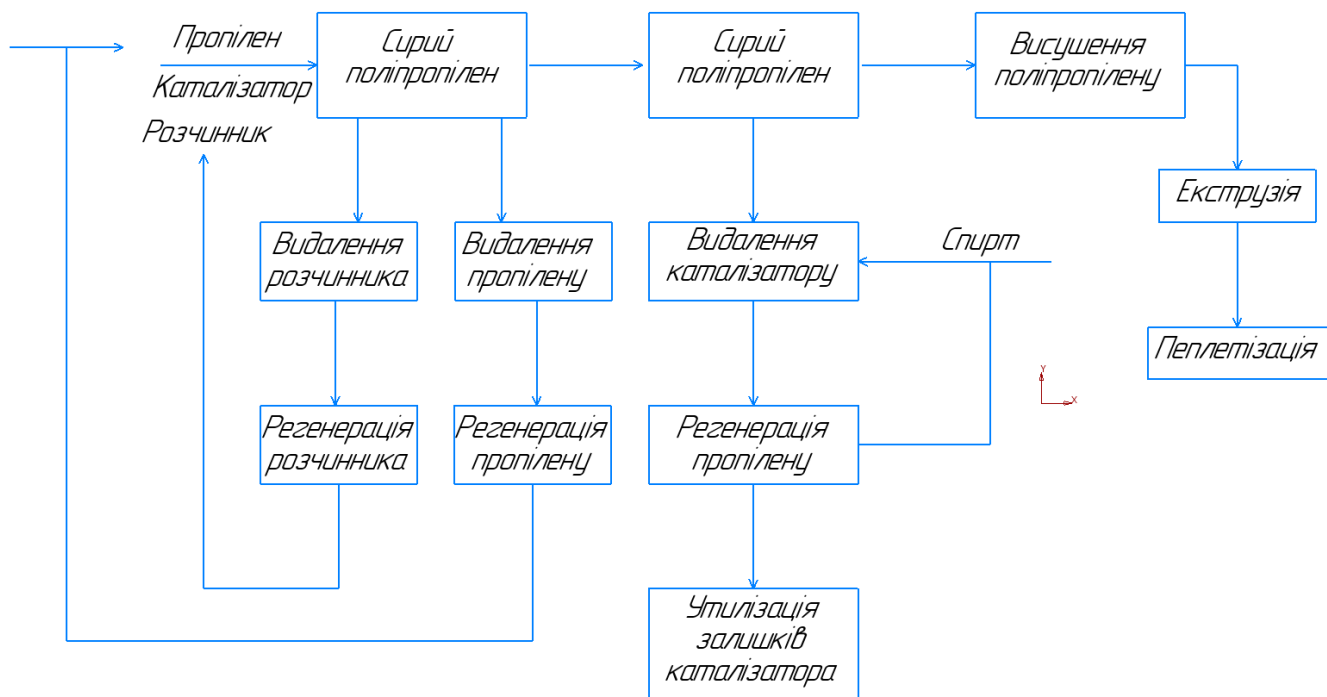
Полімеризація відбувається за схемою:



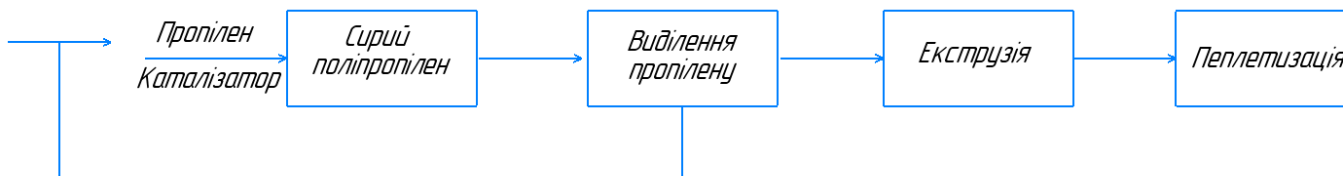
Процес значно покращився, починаючи з 60-х років XX ст. Тепер він здійснюється за незначного надлишку мономеру (1.3 %) у присутності дуже малої кількості каталізатору: 1 кг на 70000 кг полімеру.

За цих умов не має необхідності виділення або регенерації залишків каталізатора. 97% кінцевого продукту утворюється у ізотактичній формі. Тому зникає необхідність відділення атактичної форми полімеру. Сучасна схема виробництва суттєво спрощена порівняно з початковою.

Стара принципова технологічна схема:



Сучасна схема:



У сучасній схемі виробництва поліпропілену відсутні стадії виділення та регенерації сольвенту та спирта за допомогою якого здійснюється виділення каталізатора:

- Стадія вилучення поліпропілена перед екструзією
- Необхідність утилізації залишків каталізатора

Слід зазначити, що процес сушки є дуже енергоємним, а утилізація відходів дуже коштовною з огляду на жорсткість екологічних вимог.

Умови каталізу м'які 40 – 80 °С. Процес може бути реалізований у найрізносанітніших схемах і в емульсії, суспензії, розчинні, масі, у фазіБ у зрідженому шарі.

В суспензії каталізатор диспергований в інертному середовищі, наприклад гексані або гептані. Утворюється ізотактичний полімер, який не розчиняється у вуглеводнях, на відміну від атактичної форми в загальному об'ємі 6%.

Полімеризація у розчині спряжена з необхідністю відділення розчиненого у сольвенті полімеру від розчинника. Це сильно здорожчує технологію, тому фактично цей процес не використовується.

При полімеризації в об'ємі необхідний високий тиск. Розчинником є зріджений пропілен. Атактична форма у пропілені не розчинна, на відмінну від ізотактичної, тому легко відділяється. Це 50% загального об'єму виробництва.

Останнім часом розвивається технологія полімеризації у зрідженому шарі та в паровій фазі, їх доля у виробництві сягає 40%.

Сополімери поліпропілену набагато більш поширені ніж сополімери етилену. Окрім різноманітних сополімерів та блоксополімерів з поліетиленом є іакож сополімером з вінілхлоридом, стиреном та інше.

Гомополімер переважно застосовуються для виготовлення волокон. Сополімери з етиленом та бутиленом мають переваги за низьких температур та при виготовленні плівок з кращими показниками на прокол.

Металоценовий поліпропілен складає 2 – 3% виробництва. Цей продукт має вужчий розподіл молекулярних мас, вищу ізотактичність, вищу вартість виробництва. Металоценовий каталіз, на відмінну від каталізу Циглера – Натта дозволяє отримувати синдіотактичну форму поліпропілену. Він має меншу кристалічність, відповідно нижчу температуру топлення, кращі фізико-фімічні показники на розтягування та прокол.

Щорічний ріст виробництва поліпропілену 6%. Більше ріст тільки у виробництва LLDPE.

Олігомеризація поропілену також каталітичний процес. Каталізатор Фріделя – Крафтса,  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ . Продукти мають розгалуджену будову і можуть бути виділені з реакційної суміші шляхом фракціонування. Продукти застосовуються як косплекси мономерного палива. Недоліком є присутність подвійних зв'язків, що призводить до утворення смолистих відкладень на деталях двигуна внутрішнього згорання. Тіоратація цих елементів дозволяє стримати стабільніші продукти, які використовували як авіаційне паливо у часи 2 світової війни. Згодом ці продукти були заміщені акілатами.

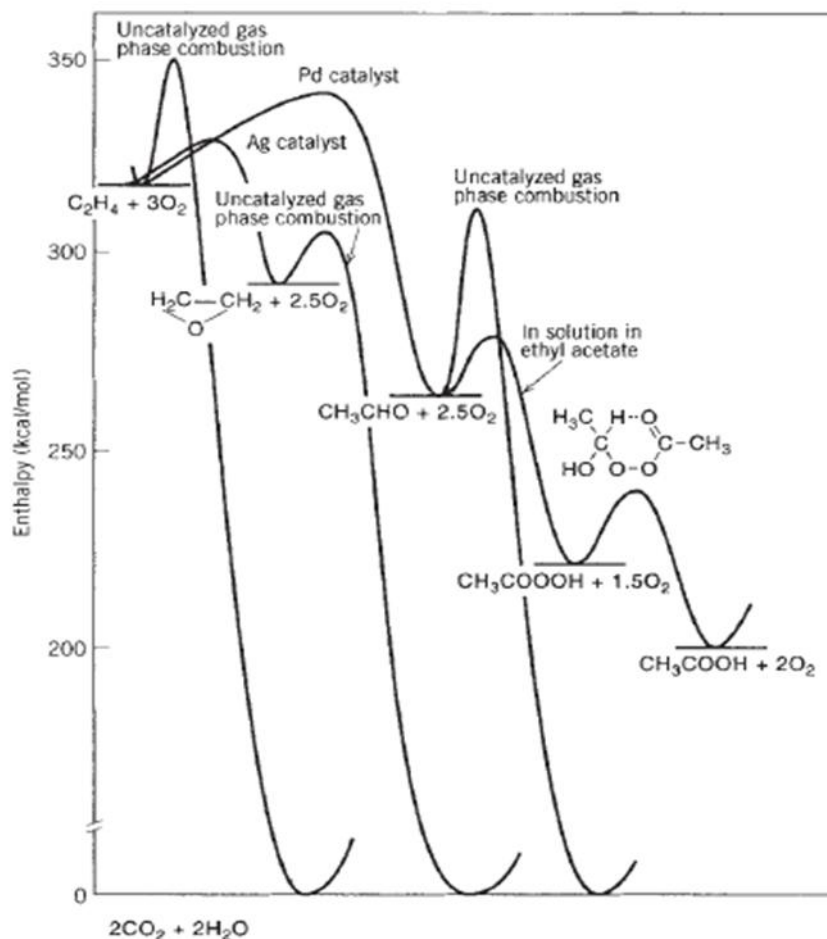
Серед олігомерів можна виділити розгалуджений додецен, нонен, октен, гептен, діізобутен та гексан.

Один з перших процесів «Димерсол» розробки Institute Frances du Petrole (IFP, тепер Axens) – базується на застосуванні комплексу на основі нікеля та три-н-пропілалюмінію.

Отримані олігомери є сировиною для оксо – синтезу з подальшим гідруванням до ізодеканола, тридеканола та нонанола. Значення розгалуджених алкенів, як сировини для алкілювання бензену та фенолу дещо зменшилось.

Продукти алкілювання раніше використовувались для виробництва ПАР, але через розгалуджену будову ланцюга такі ПАР мають низьку біорозщепленість. Зараз вони замінені подібними продуктами з лінійним більшими ланцюгами. Вища біорозщеплюваність цих сполук пов'язана з легкістю окиснення лінійних бічних ланцюгів. Зберігається значення нонілфенолу та додецилфенолу при виробництві мастильних матеріалів.

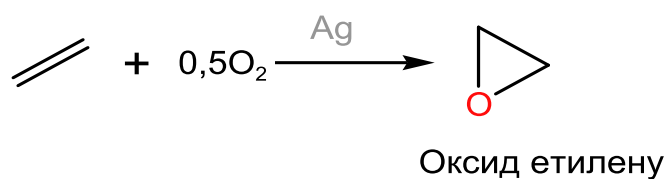
## 4. КАТАЛІТИЧНІ ПРОЦЕСИ НА ОСНОВІ ЕТИЛЕНУ



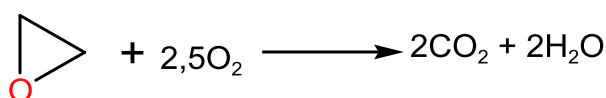
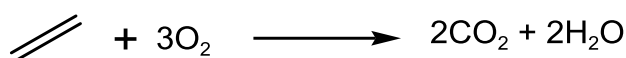
Потенційна енергія окиснення етилену в різних умовах

**Оксид етилену:** Це найтонажніший продукт на основі етилену, який не є полімером.

Основний процес отримання – окиснення етилену на срібному каталізатор за схемою:



Реакція є екзотермічною і супроводжується ще більш екзотермічним окисненням і вихідної речовини і основного продукту реакції з утворенням продукту повного окиснення.

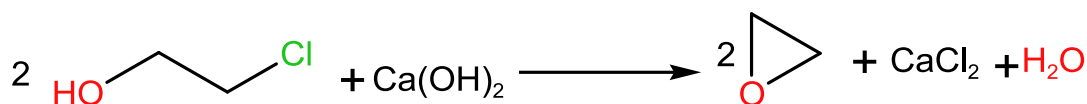
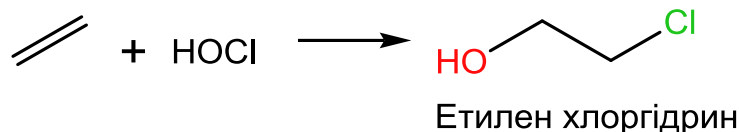


Умови реакції: Т – 250°C, Р – 15 bar, добавки < 10 ppm етилендихлориду для запобігання окиснення вихідного етилену до CO<sub>2</sub>. За таких умов етилендихлорид розкладається з виділенням атомарного хлору, який адсорбується на активних центрах каталізатора, перешкоджає надлишковій адсорбції кисню та реакції горіння з утворенням CO<sub>2</sub>.

Процес був розроблений компанією Union Carbide (тепер Dow) у 30-і роки ХХ ст. Вартість цільового продукту на 75% залежить від вартості сировини. Тому дуже велике значення має селективність каталізатора та можливість уникнути побічних реакцій.

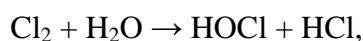
Сучасний покращений каталізатор має селективність 90% на початку робочого циклу, та приблизно 80%, в кінці, хоча перші промислові зразки забезпечували тільки 63-70%.

Високу селективність сучасних типів срібного каталізатора забезпечують добавки іонів калію, рубідію та цезію. Старий процес включав приєднання HOCl з подальшим відщепленням хлороводню за схемою:



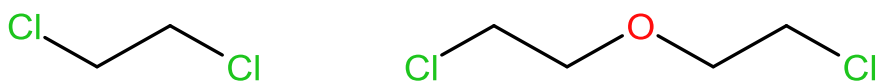
Процес здійснювали у розведеному розчині. Утворюється велика кількість відходів.

Також, оскільки HOCl отримують при взаємодії хлору з водою за схемою:



одночасно утворюються побічні продукти дихлоретан та дихлоретиловий етер:



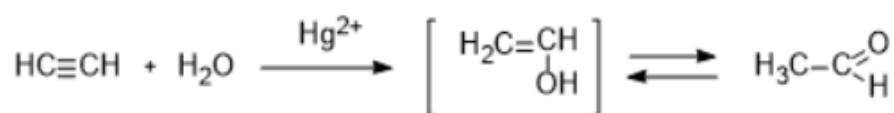


Застосування оксиду етилену різноманітне: третина іде на виготовлення етиленгліколю який має самостійне значення (антифриз), а також за реакцією поліконденсації утворює поліетилентерефталат.

Також етиленоксид використовують для епоксидування сполук з активним воднем (аміни, спирти, кислоти, феноли) – це шлях до синтетичних ПАР, поліуретанів, органічних основ та ін.

### Промисловий синтез ацетальдегіду з етилену

Цей процес став дуже важливим за останні десятиріччя. Ріст виробництва з 1970 до 1980 – у десять разів. В основі сучасного методу – Ваккер (Wacker) – процес. Початково ацетальдегід отримували гідратацією ацетилену за схемою:

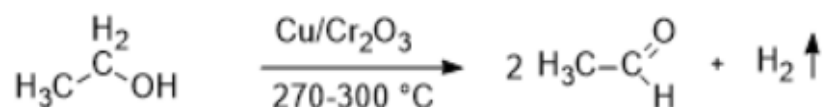


Здешевлення етилену привело до змін цього процесу на окиснення етанолу:



Це каталітичний процес. Каталізатор срібло (сітка),  $T \sim 450^\circ\text{C}$ .

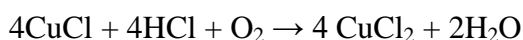
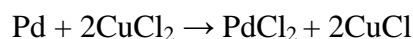
Альтернативно можливе дегідрування етанолу на мідному каталізаторі, активованому  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $T \sim 270\text{-}300^\circ\text{C}$ . Цей процес є більш привабливим з огляду на виділення водню, як побічного продукту:



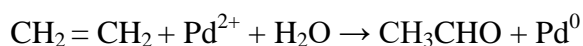
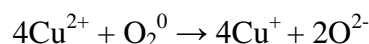
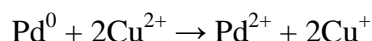
Розвиток технологій пов'язаний з компанією Wacker Chemie (Німеччина). Початок – 50-ті роки XX ст., в основі – окиснення етилену солями палладію:



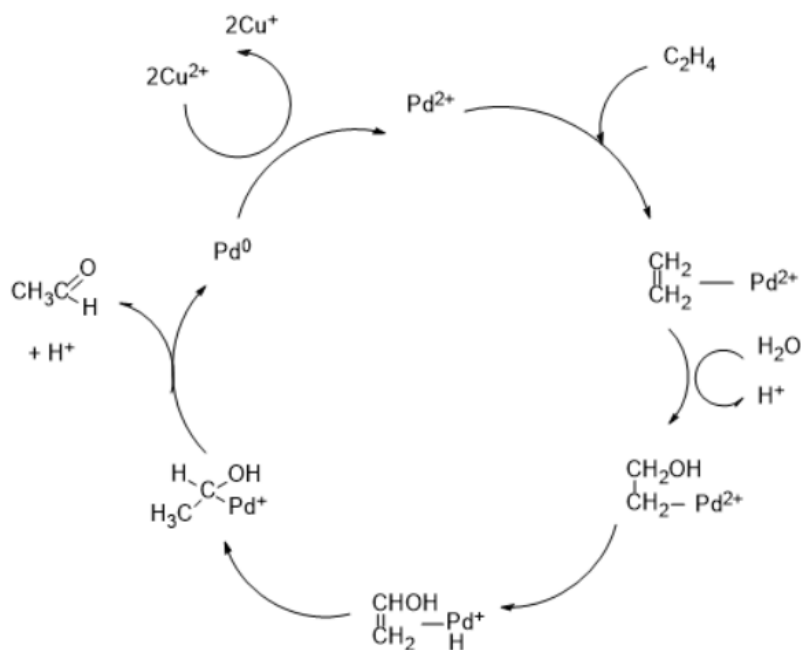
Процес став комерційно привабливим, коли було знайдено можливість регенерації солі паладію у реакційній суміші.



Отже схема включає декілька окиснювально-відновлювальних процесів:



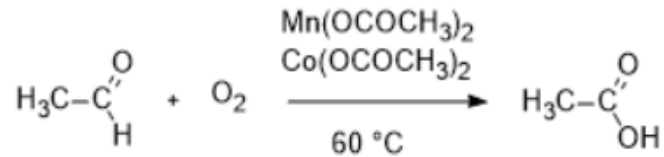
Усе разом це забезпечує циклічний процес, в якому етилен перетворюється на ацетальдегід, витрачається кисень повітря, а  $\text{Pd}^{2+}$  та  $\text{Cu}^{2+}$  регенеруються:



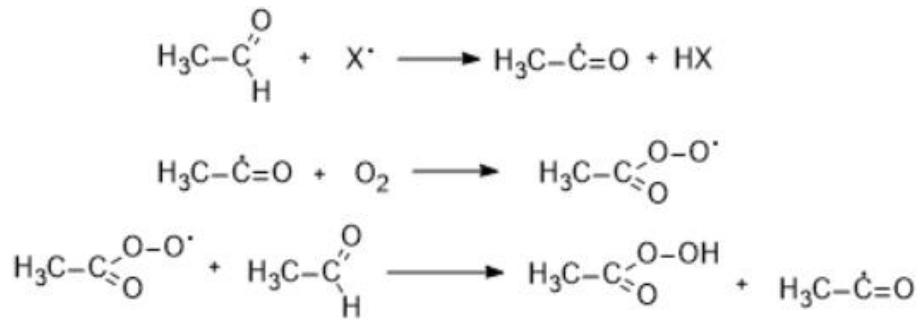
Механізм передбачає утворення  $\pi$ -комплексу паладію з алкеном.

Ацетальдегід є важливим напівпродуктом для отримання цілого ряду товарних продуктів. На даний час втрачає значення процес отримання н-бутанолу шляхом альдольної конденсації ацетальдегіду. Його витісняє процес на основі пропілену.

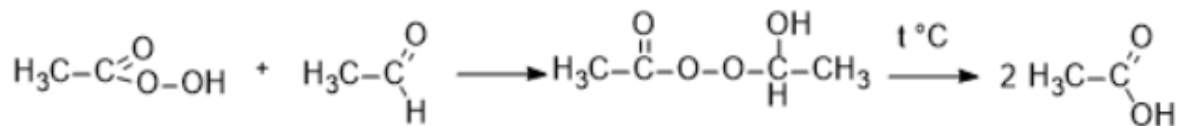
Ще один процес - окиснення ацетальдегіду до оцтової кислоти:



Загальновизнано, що процес іде через утворення надооцтвої кислоти



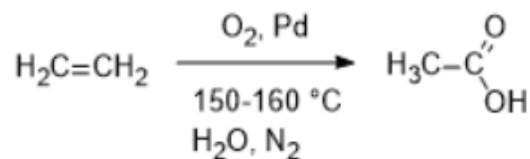
надоцтова кислота



2-гідроксиетил перацетат      оцтова кислота

Цей процес також заміщується дешевим процесом окиснення алканів, а також процесом карбонілювання метанолу.

Також реалізовано процес окиснення етилену до оцтової кислоти:

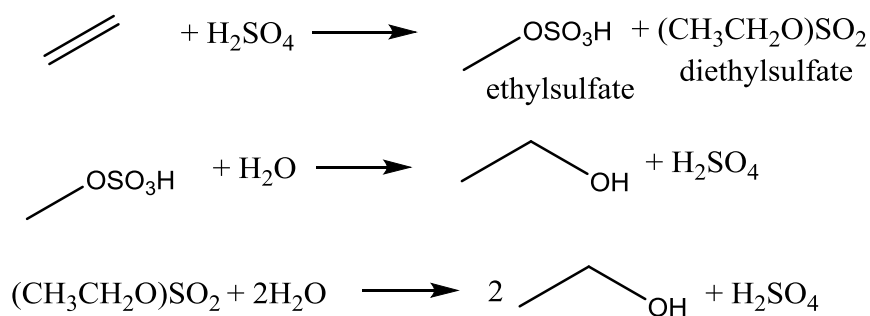


Процес є високоефективним (86-87%). Реалізується в реакторі з нерухомим каталізатора, конверсія за один прохід складає 7-8%.

Окрім цих процесів є велика кількість менштонажних продуктів, які синтезують із ацетальдегіду, наприклад сорбінова кислота та ніотинова кислота.

### Етанол

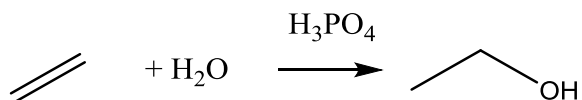
Перша історично промислова технологія – 30-ті роки 20 ст. за схемою



Звичайно кажуть, що це приклад кислотного каталізу. Але насправді сульфатна кислота виступає швидше реагентом. А розведена сульфатна кислота є побічним продуктом реакції.

Для проведення процесу фактично необхідні еквімолярні кількості сульфатної кислоти. Регенерація концентрованої сульфатної кислоти є складною технічною проблемою, вимагає великих енергетичних затрат на випаровування води (застосовували пальники).

Заміна застарілого процесу здійснена шляхом реалізації прямої гідратації етилену в присутності фосфорної кислоти, нанесеної на інертний носій ( $\text{SiO}_2$ ).



Оскільки  $\text{H}_3\text{PO}_4$  є значно слабкішим протонуючим засобом, ніж  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – процес потребує суттєво вищих температур. Типові умови процесу:  $T$  300°C,  $P$  69 bar.

Конверсія за один цикл складає 4%, що легко здійснити, враховуючи відмінності у фізичних властивостях реагентів та продуктів реакції. Селективність процесу є досить високою 92-98.

Етанол отримують у вигляді азеотропу 96% (точніше 95,6%). Для потреб хімічної промисловості 100% етанол отримують шляхом азеотропної дистиляції, наприклад, із бенzenом. Альтернативно, можлива екстракційна дистиляція із застосуванням висококиплячих розчинників (гліцерин, етиленгліколь).

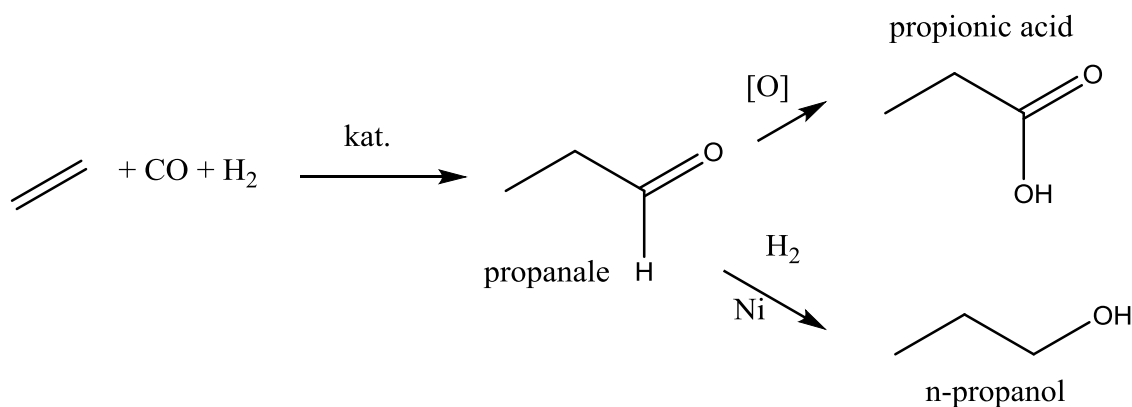
Варто згадати, що до розвитку нафтопереробки існував зворотний процес отримання етилену шляхом дегідратації етанолу, отриманого ферментативно.

Значна кількість ферментативно отриманого етанолу після абсолютизації використовується як компонент моторного палива (бензину).

Основними виробниками такого етанолу, який часто називають «біоетанол» є США та Бразилія.

### Продукти гідроформілювання

Використовуючи оксо-синтез з етилену можна в промислових масштабах отримати пропіоновий альдегід та продукти його окиснення та відновлення – пропіонову кислоту та н-пропанол за схемою



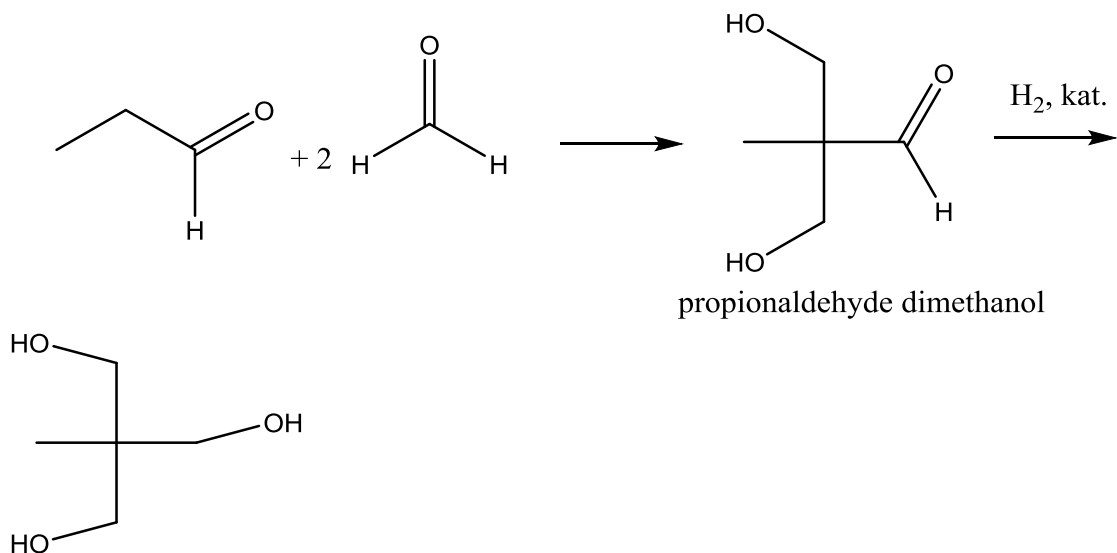
Традиційним каталізатором оксосинтезу є дикобальтоктакарбоніл.

Гідроген, як реагент, потребує високого тиску 250-300 bar, температури порядку 150°C. Також існує каталіз солями родію в присутності органічних лігандів (трифенілфосфін). Такий процес відбувається у м'яких умовах p 10-25 bar, T порядку 100°C.

Гідрування пропаналу приводиться на нікелевому каталізаторі за T близько 115°C та p 2-3 bar газозфазно або рідкофазно.

Окиснення переважно рідкофазно кислим повітрям при каталізі солями кобальту, T 100°C та тиск 6-7 bar.

Ще один важливий продукт перетворення пропаналу – триметилпропан, який отримують за схемою

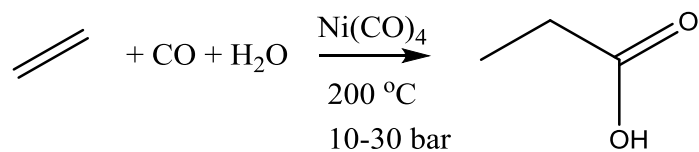


Триметилолетан – важливий технічний продукт, зокрема, для мастильних матеріалів.

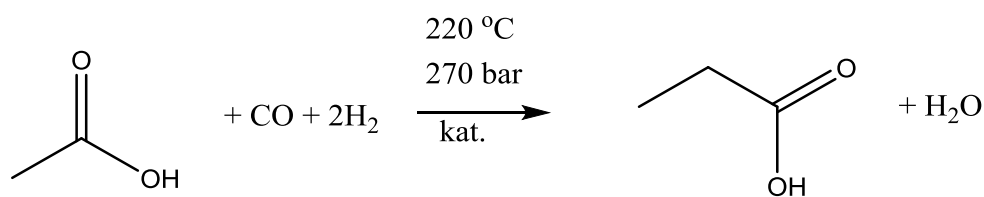
Проміжний продукт – диметилпропаналь може бути або виділений із реакційної суміші та прогідрований каталітично або відновлений безпосередньо у реакційній суміші надлишком формальдегіду, який перетвориться на мурашину кислоту. Застосування цих продуктів досить різноманітне.

Пропанол – як сольвент, складова дезінфікуючих засобів, у поліграфічній промисловості (очищення гумових валів), як реагент при отриманні різної будови амінів та естерів.

Пропіонова кислота застосовується для захисту насіння та як консервант у харчовій промисловості. Альтернативно пропіонова кислота може бути отримана за реакцією Коха



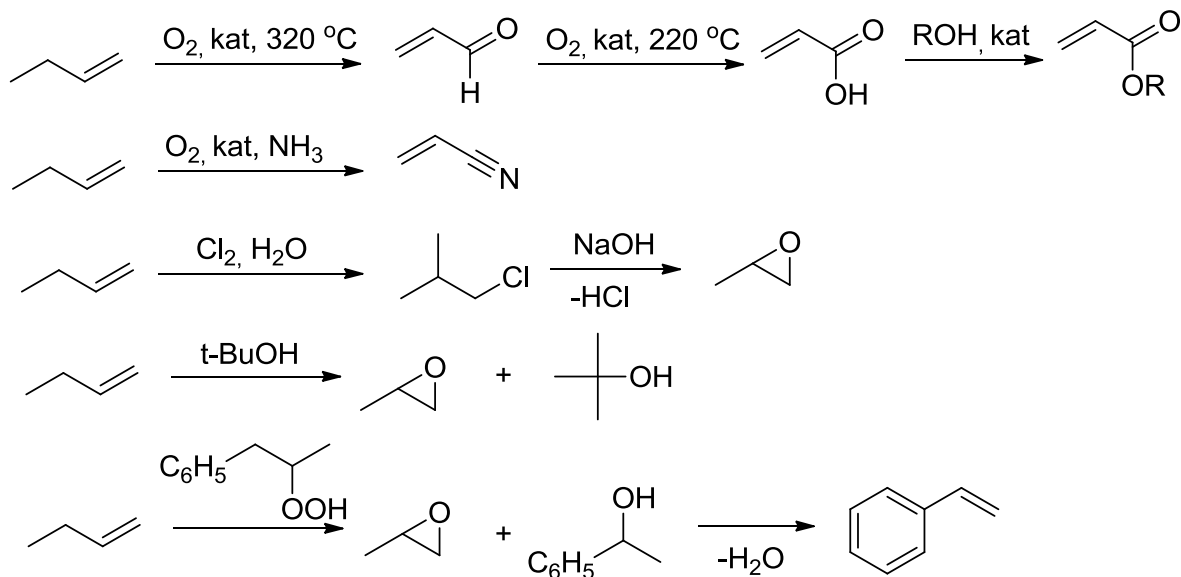
Розвиток технологій синтезу оцтової кислоти також дав поштовх розвитку технологій синтезу з її участю. Зокрема для синтезу пропіонової кислоти за схемою



Реакція каталізується солями рутенію та родію, ліганд – ацетиленациетонат, промотор – йод.

## 5. КАТАЛІТИЧНІ ПРОЦЕСИ НА ОСНОВІ ПРОПЕНУ

При окисненні пропену в різних умовах отримують цілий ряд важливих похідних:



Акрилова кислота, акрилати, акриламід можуть бути отримані на основі різноманітної сировини.

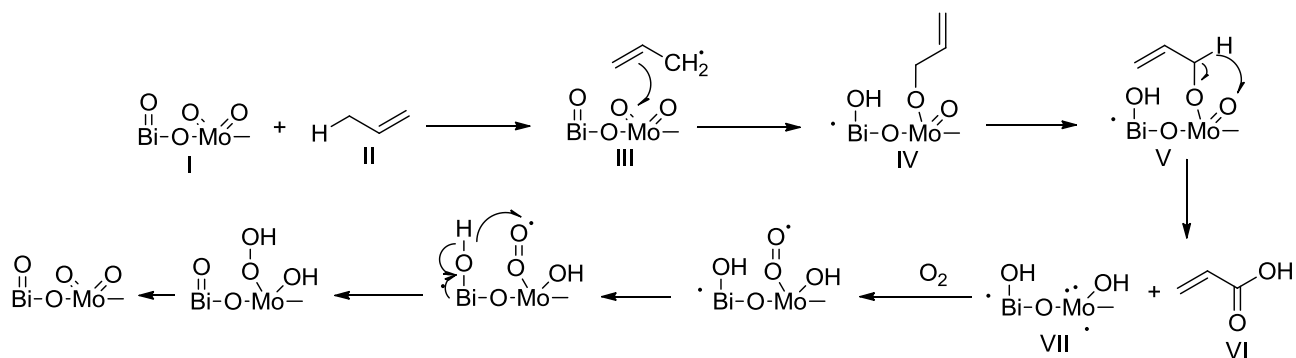
Окиснення пропену є головним із цих методів на даний час. Окиснення пропену до акролеїну, а далі до акрилової кислоти досить добре досліджено.

Каталізatori та умови обох стадій різняться. Проміжний продукт – акролеїн, може бути виділений з реакційної суміші. Перша стадія потребує вищої температури (320 °C).

Приблизний склад каталізатора для першої стадії  $\text{Fe}_4\text{BiW}_2\text{Mo}_{10}\text{Si}_{1,35}\text{K}_{0,6}$ . Конверсія 98% (за пропіленом), селективність 96%. Температура другої стадії 220 °C вихід акрилової кислоти 98% приблизний склад каталізатора:  $\text{Mo}_{12}\text{V}_{4,6}\text{Cu}_{2,2}\text{Cr}_6\text{W}_{2,4}$  носій –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Пропонують такий механізм утворення акролеїну:

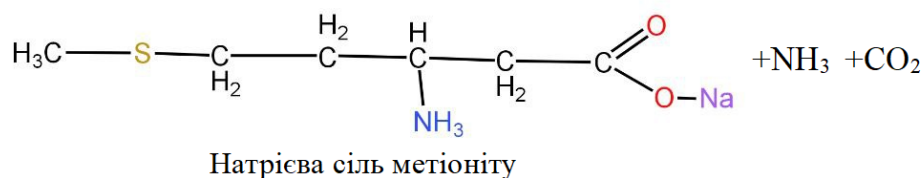
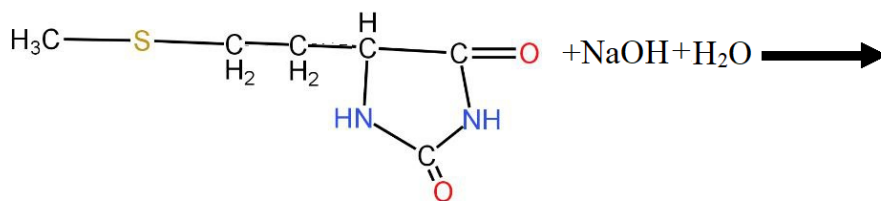
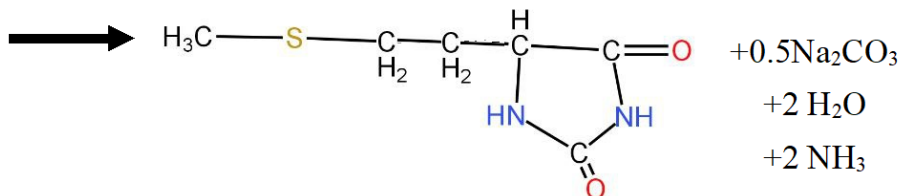
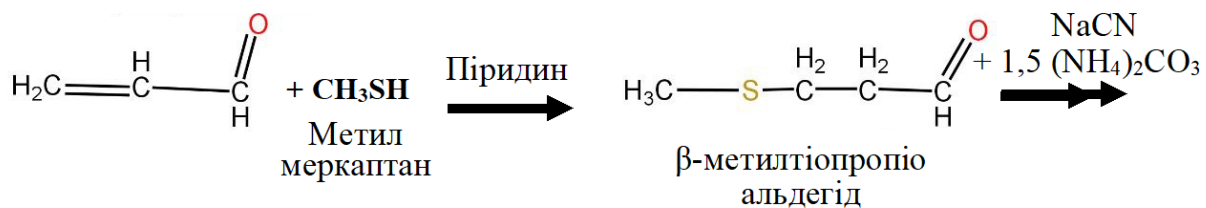




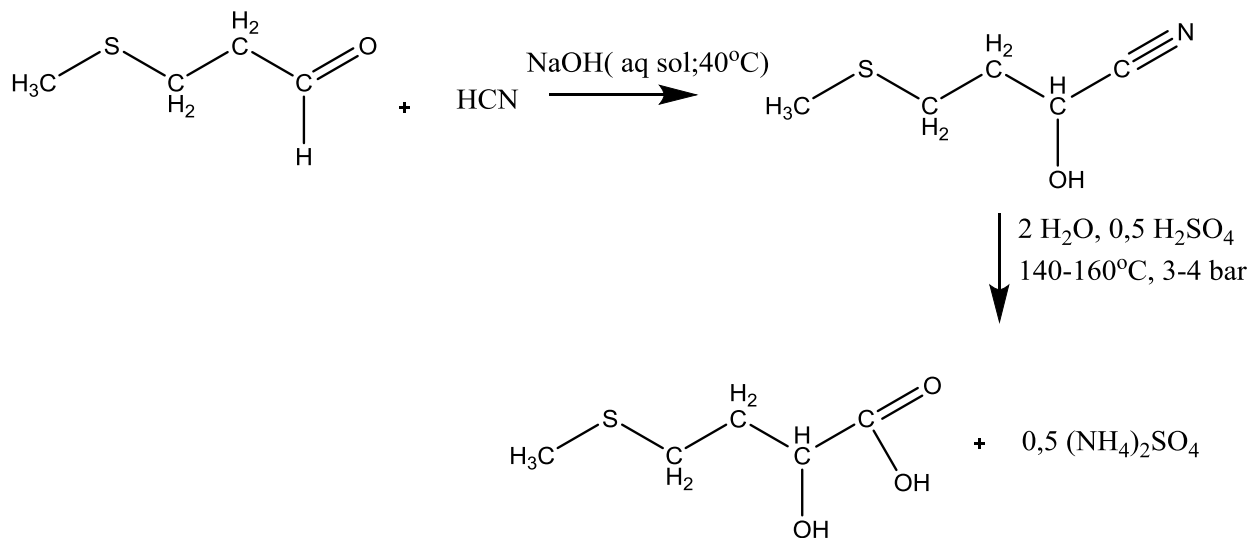
Молибдат вісмут (I), відщеплює гідроген від пропілену (II), утворюється радикал (III), потім інтермедіат зі зв'язком С – О (IV), а після гідридного зсуву акролеїн (VI) та оновлена форма каталізатора (VII) яка окиснюється до вихідної структури. Перша стадія здійснюється в реакторі з нерухомим шаром каталізатора у трубках довжиною 5м. та діаметром 2 – 3см. Каталізатор розташовано у трьох зонах із поступовим підвищенням концентрації по ходу реакційної суміші. Трубки охолоджуються сольовим розплавом.

Друга стадія подібна. Сира акрилова кислота охолоджується зрошенням водою та екстрагується розчинниками. Застосовується дистилювання, продуктами можуть бути акрилова кислота (для виробництва акрилатів) або льодяна (подвійної дистиляції). Обладнання з нержавіючої сталі.

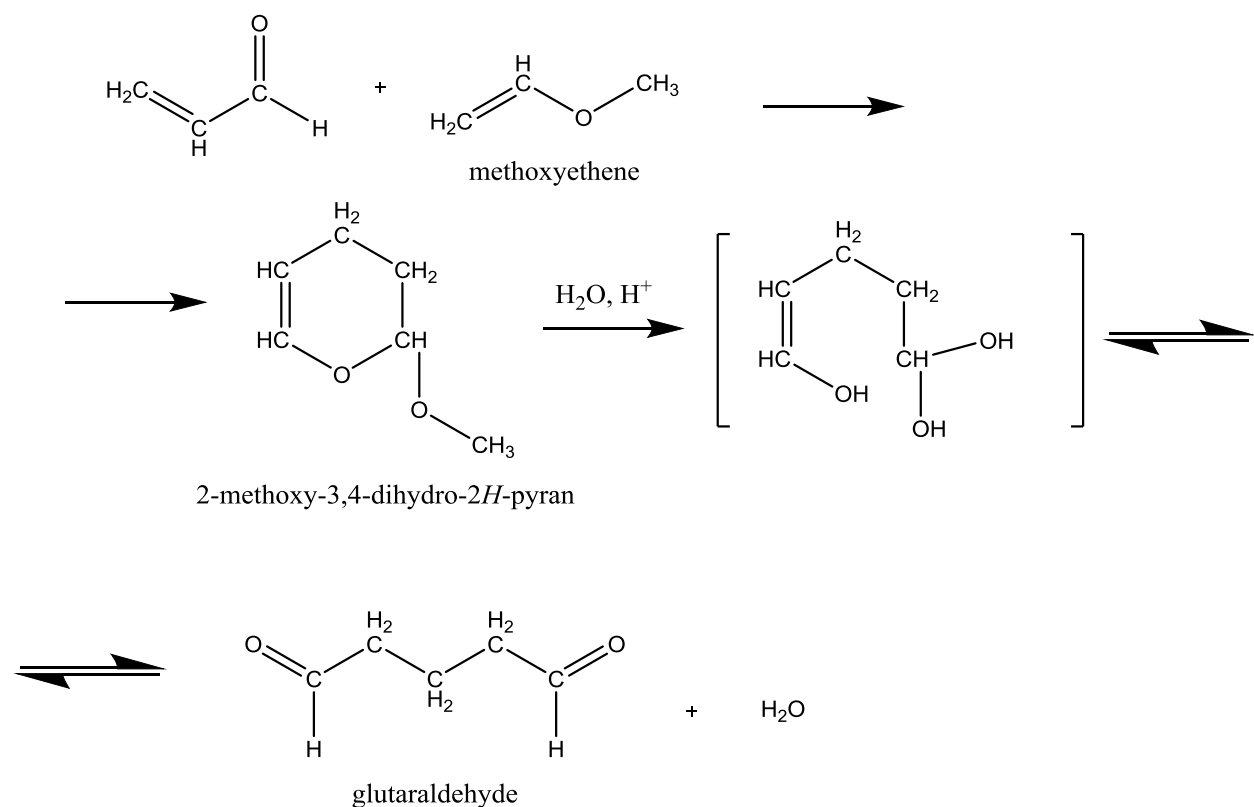
**Акролеїн** – не тільки інтермедіат при синтезі акрилової кислоти. Інші процеси – виробництво DL-метіоніну та глутарового альдегіду.



Альтернативний процес реалізовано компанією Монсанто з використанням HCN при 40 °C і подальшим гідролізом до нерозчинної у водному середовищі відповідної кислоти

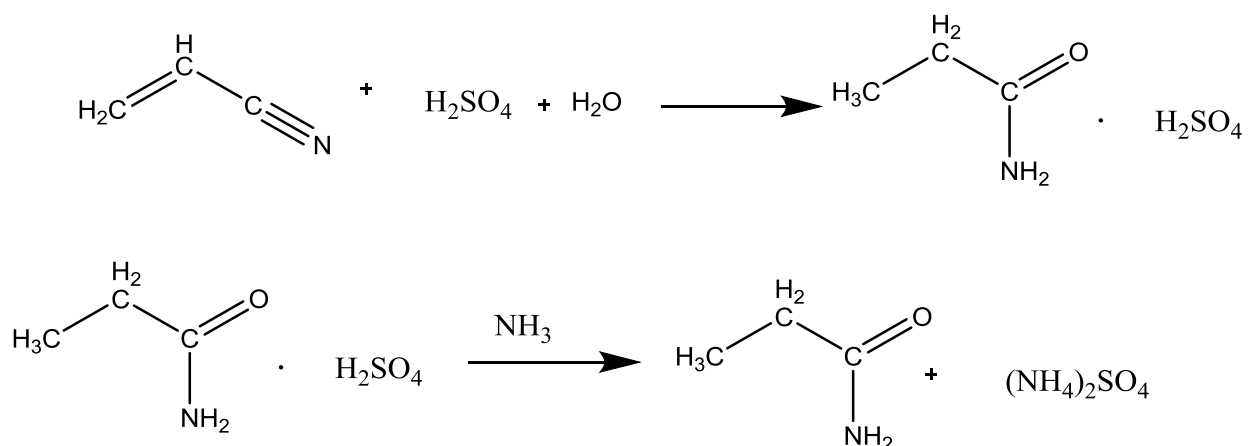


Глутаровий альдегід синтезують за схемою дієнового синтезу.



Глутаральдегід є зшиваючим реагентом гідроксилвмісних полімерів (целюлоза, шкіра) і застосовується в текстильній та паперовій промисловості, а також дезінфікуючих засобах.

**Акриламід** отримують з акрилонітрилу, який своєю чергою отримують окисненням пропену в присутності молібденового каталізатора та аміаку. Схема синтезу акриламід:

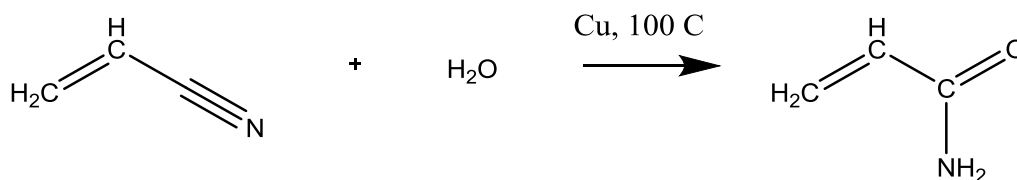


Продукт 1 стадії: акриламід сульфат

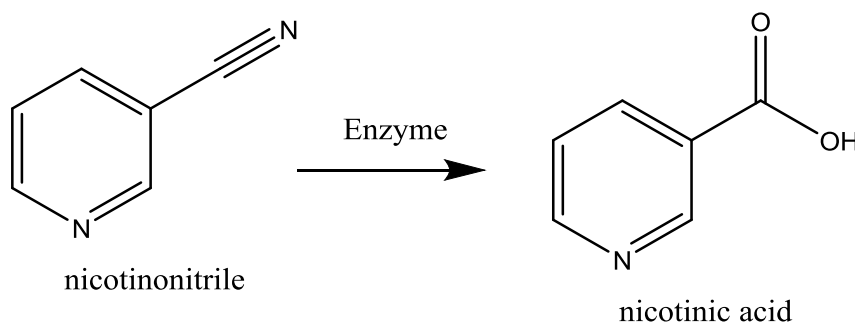
Продукти 2 стадії: акриламід та сульфат амонію

Недоліком процесу є утворення значних кількостей побічного продукту- сульфату амонію, який має обмеження застосування.

Процес значною мірою був заміщений після розробки каталітичного методу гідролізу на металевому мідному каталізаторі при 100°C із 100% селективністю та конверсією 60-80%.

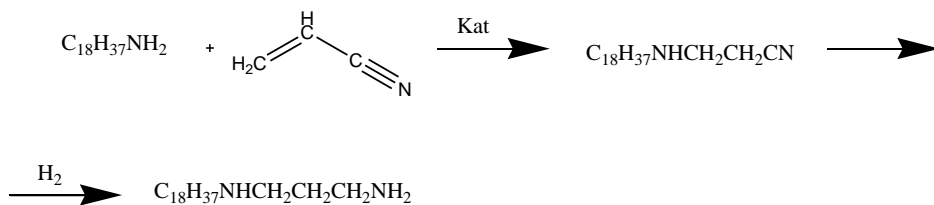


Також реалізовано в промислових масштабах мікробіологічну технологію ензиматичного гідролізу у водному розчині за 10°C та рН 7,5 (кількісний вихід) утворюється 15 % водний розчин акриламід. Процес був поширений на синтез нікотинамід за схемою

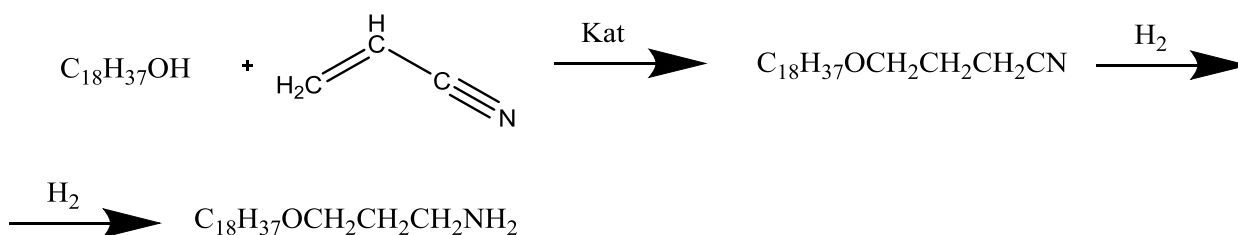


Акриламід полімеризується та сонопімеризується з акрилатами у водному середовищі. Полімери застосовуються в процесах водоочищення як флокулянти, при добуванні нафти для збільшення в'язкості супутніх водяних шарів, щое покращує відділення нафти.

Синтетичне значення акрилонітрилу - так звані реакції ціаноетилування. Він вступає в реакції приєднання за Міхаелісом в умовах лужного каталізу з аміном та спиртами.



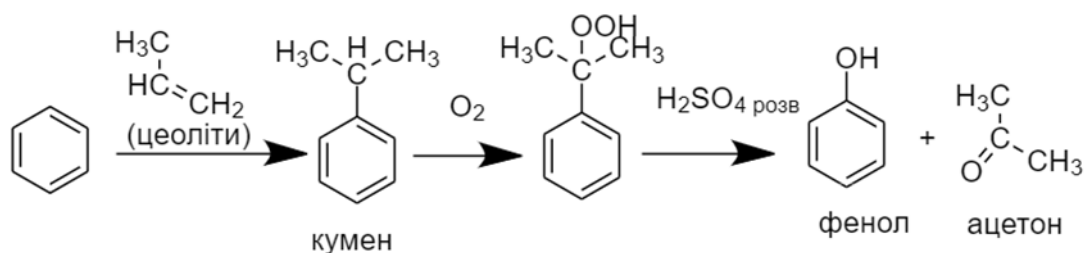
Октадециламінопропіламін- інгібітор корозії у нафтовидобуванні.



Октадецилоксипропіламін- реагент флотації.

## Синтез та використання ацетону

На даний час Ацетон отримують одночасно з фенолом з використанням пропену та бензену кумольним методом за схемою:



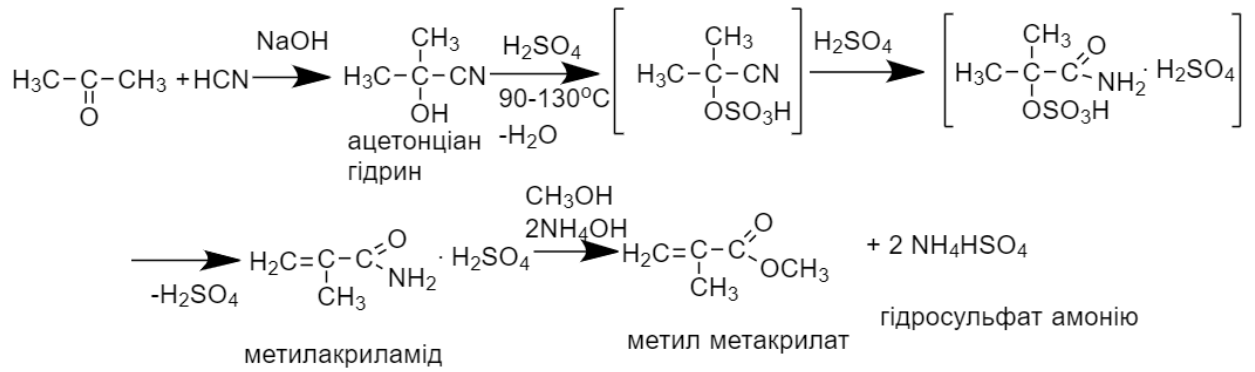
Теоретично ацетон може бути отриманий з пропену через ізопропанол, але зараз цей метод не є актуальним. Натомість ацетон став сировиною для виробництва ізопропанолу шляхом гідрування. За потреби надлишок ацетону може бути перетворений на ізопропанол, а далі на пропен і рециклізований у виробництво кумену.

Серед інших продуктів на основі ацетону:

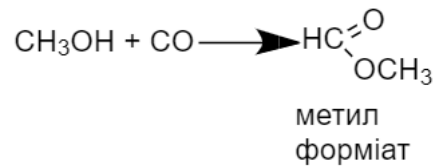
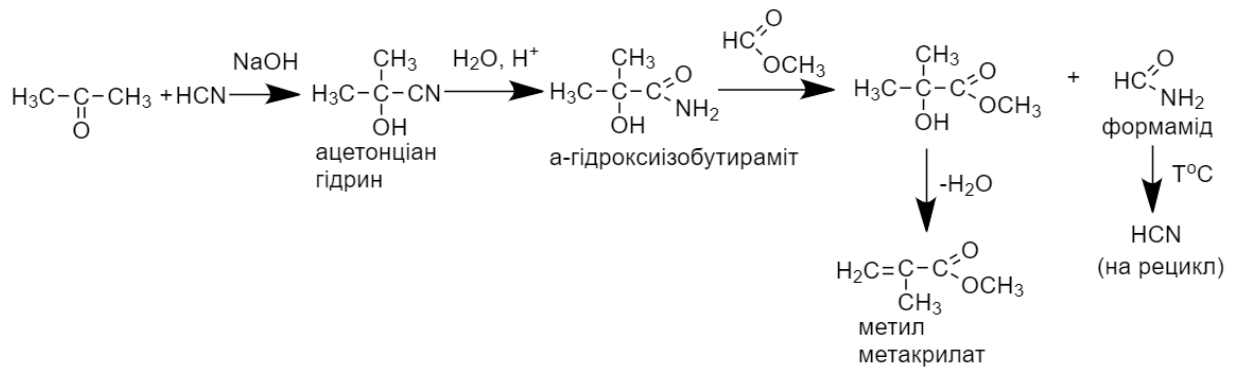
### Метилметакрилат

Схема синтезу метилметакрилату

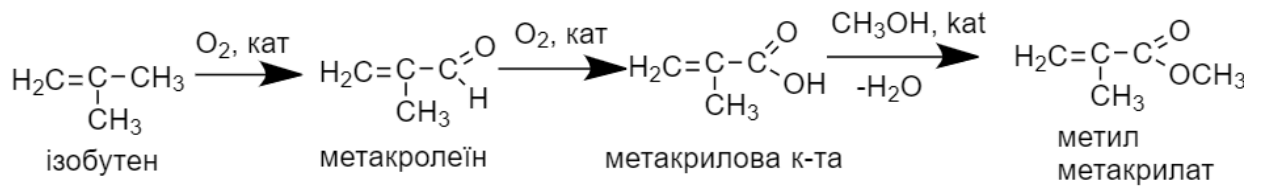
1)



## 2) Процес Mitsubishi



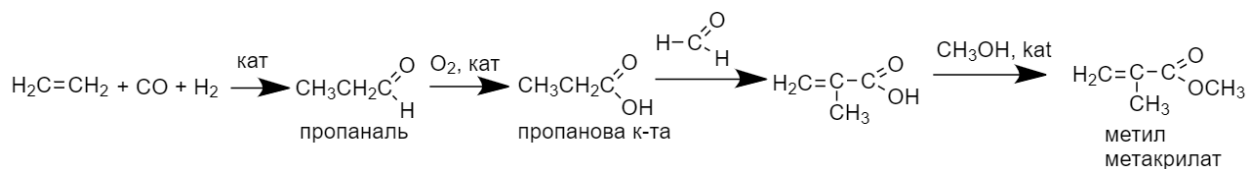
## 3) Окиснення C<sub>4</sub>



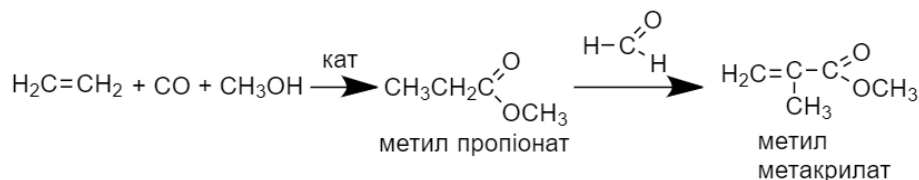
## 4) процес Asahi



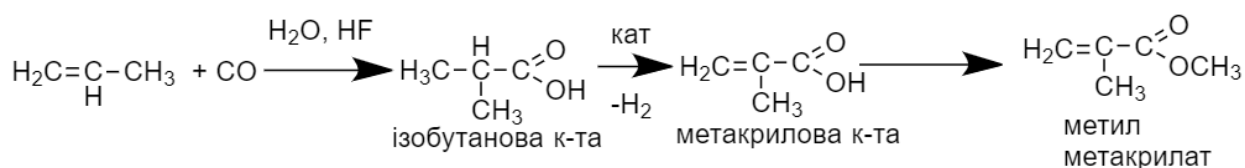
## 5) Процес на основі етилену (INEOS, BASF)



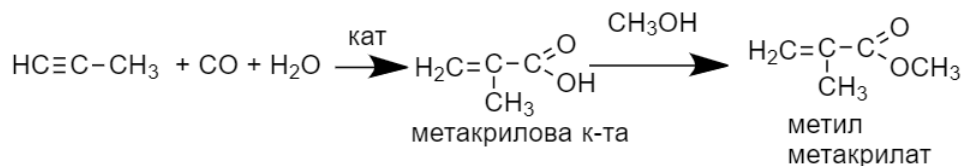
або



### 6) Процес на основі пропену



### 7) Процес на основі метилацетилену (Shell)



Конверсія ацетонціангідрину до метакриланідсульфату в присутності 98% сульфатної кислоти при 140°C. Амід реагує з метанолом при 80°C. Сучасна технологія забезпечує 92% виходу метилметакрилату (до ацетону).

Одна з головних проблем – велика кількість побічного продукту – гідросульфату амонію (1,5 т на 1 т цільового продукту)

Ще одна проблема – HCN є побічним продуктом виробництва акрилонітрилу. Модернізація цього процесу призводить до зменшення кількості HCN, потреба в якому є досить великою.

Тому актуальною є розробка альтернативних до 1 та 2 методів синтезу метилметакрилату.

Компанія ICI запропонувала метод утилізації гідросульфату амонію шляхом піролізу до SO<sub>3</sub> та NH<sub>3</sub>.

В процесі Mitsubishi вирішені обидві проблеми: не утворюється гідросульфат амонію і регенерується HCN при дегідуванні побічного продукту – формаміду в газовій фазі при 400°C в присутності заліза або при 450°C над Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

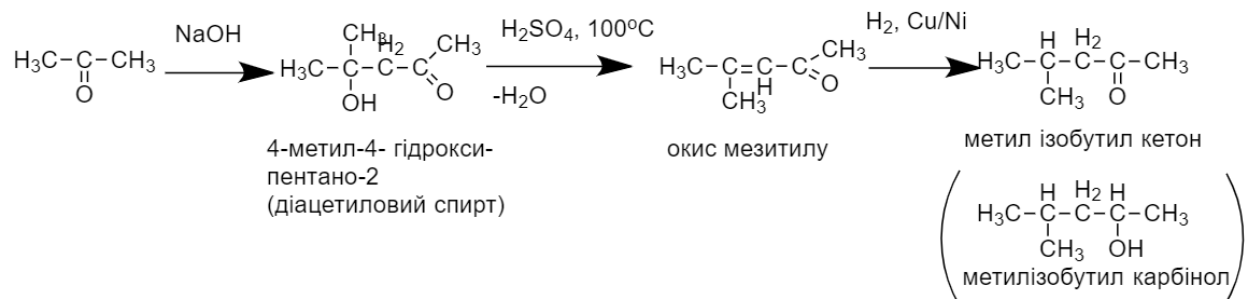
Процес реалізовано в промислових масштабах. На жаль, економіка цього процесу поступається процесам окиснення та амоксидування ізобутену.

Процеси на основі етилену, пропену та метилацетилену засновані на карбонілюванні в присутності метанолу. В цьому випадку можливо відразу отримати метиловий естер, а не відповідну кислоту.

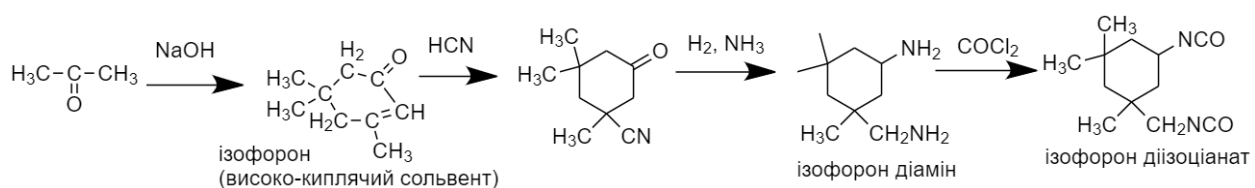
Тим не менше 70% світового виробництва метилметакрилату – процес на основі ацетону та ціангідрину. Більшість метилметакрилату полімеризують. Цей полімер – органічне скло з хорошими оптичними характеристиками. Емульсії поліметилметакрилату використовують у лакофарбовій промисловості.

### **Інші промислові процеси на основі ацетону:**

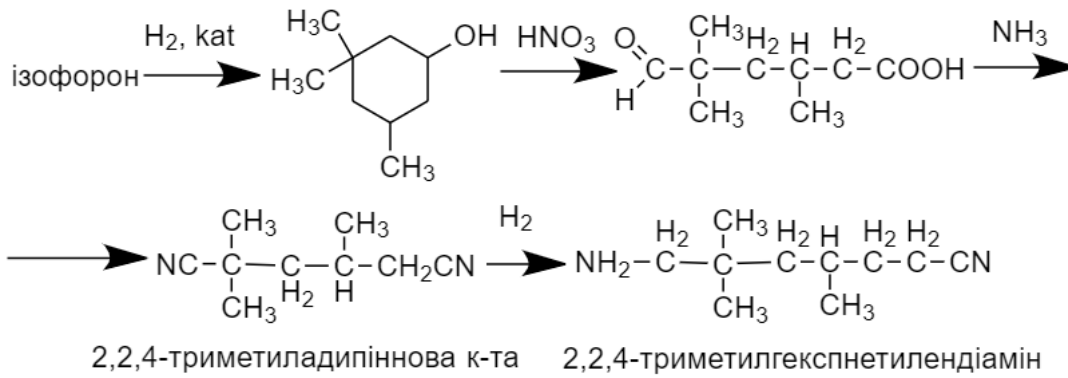
1)



2)







Альдольна конденсація – рідкофазний процес гідрування окису мезитилу, можлива побічного без гідрування кето-групи при 150-200°C та тиску ~10 бар в присутності Cu та Ni.

Ізофорон – результат циклотримеризації ацетону. Ізофорон діізоціанат застосовують при виробництві стабільних до дії ультрафіолету поліуретанів, а 2,2,4-триметилгексанетилендіамін – для отвердіння епоксидних смол.

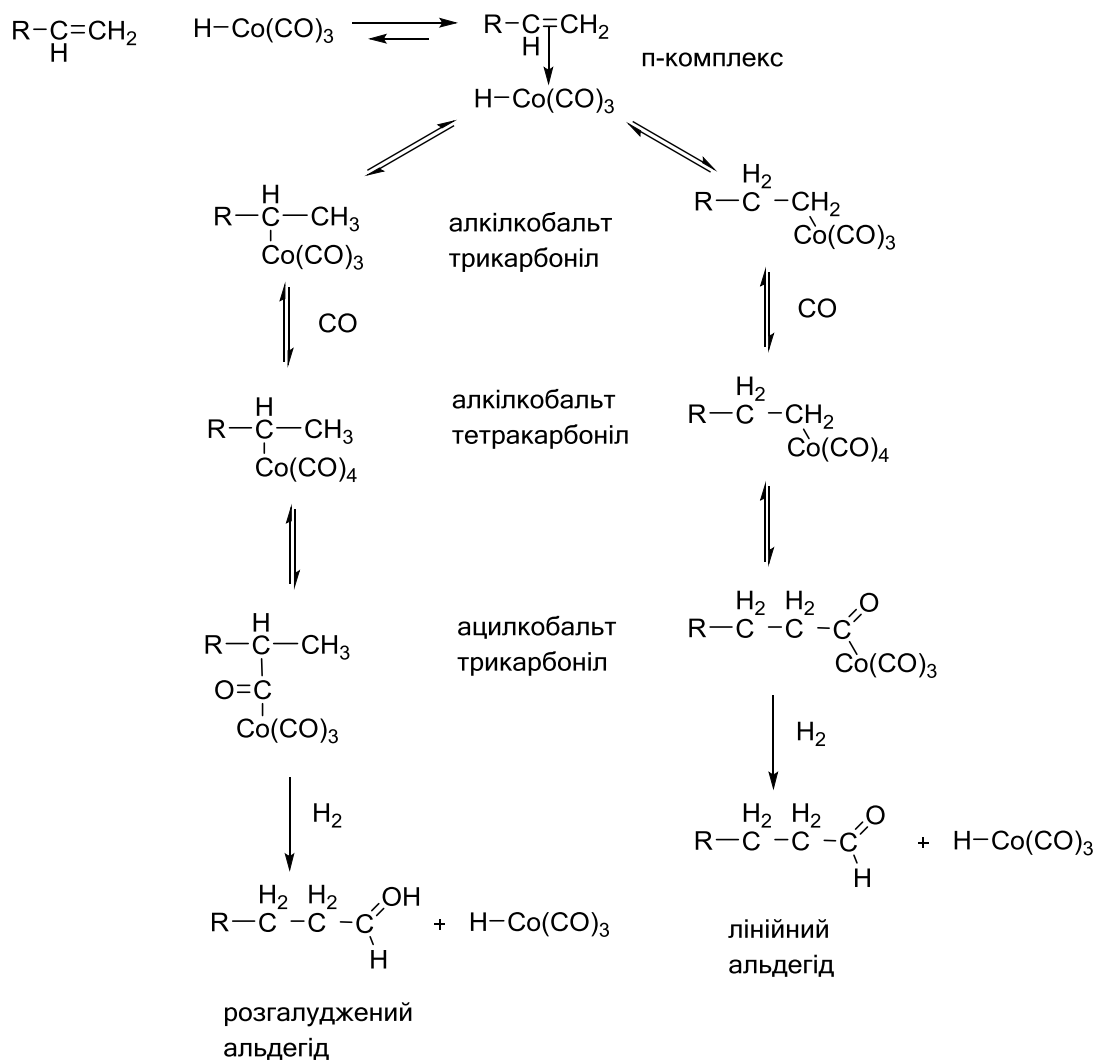
## Оксосинтез на основі пропену

### Бутаналь та ізобутаналь. (Оксосинтез)

Процес на основі пропілену витіснив виробництво бутаналю з оцтового альдегіду шляхом альдольної конденсації.

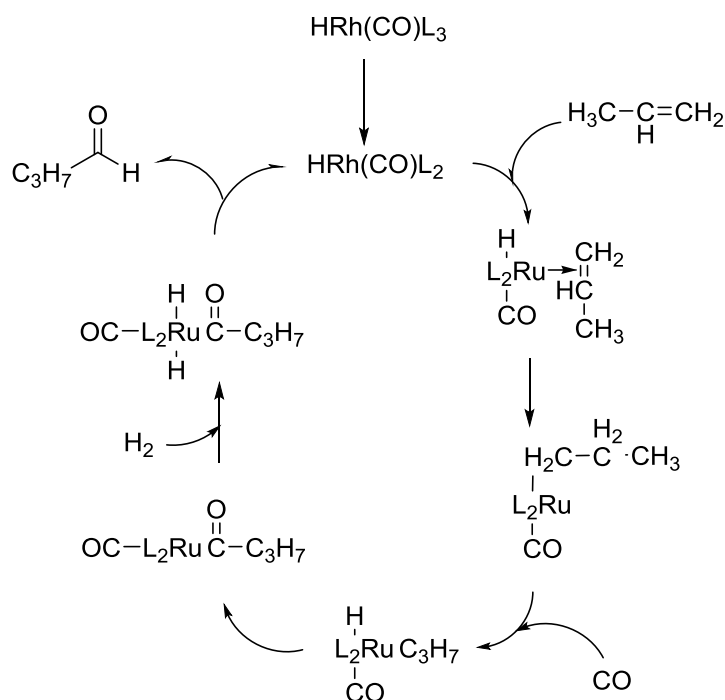
В основі – оксосинтез. Умови 130-175°C 250 бар,  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ . Утворюється суміш 3:1 або 4:1 бутаналю та ізобутаналю.

Схема гідроформілювання:



Сучасний гомогенний каталіз із застосуванням трифенілфосфіну та хлориду родію дозволяє збільшувати вихід лінійного продукту до співвідношення 10:1.

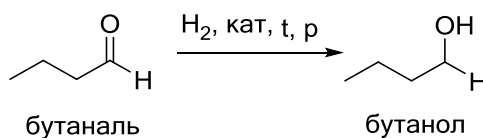
Схема механізму лінійного гідроформулювання:



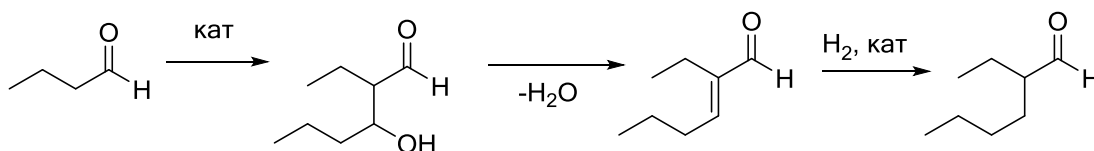
Умови: 100 °С, 10-20 бар, трифеніловий ліганд L підвищує каталітичну активність, що дозволяє вести процес у м'яких умовах. Об'ємний ліганд спрямовує процес в напрямку утворенням лінійного продукту.

Головний напрям використання альдегідів – синтез спиртів шляхом гідрування. Лінійний н-бутанол має більше застосування, ніж ізобутанол як сольвент у засобах для покриття поверхонь.

Гідрування здійснюється каталітично в присутності Ni або Cu. У газовій фазі T ≈ 115 – 120 °С (Ni) або ≈ 160 °С (Cu), рідкофазно (Ni) T 115 °С, 80 бар.

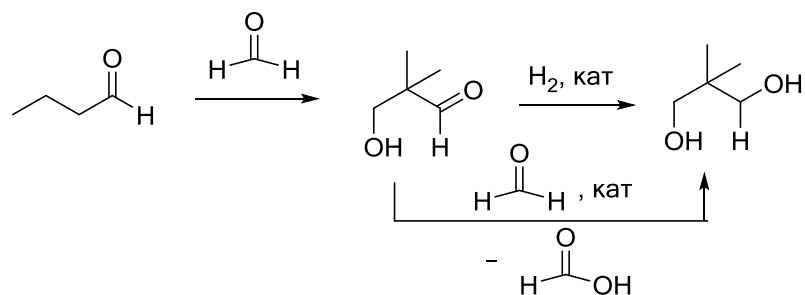


Окрім гідрування альдегіди можна альдолізувати:



Каталізатор альдольної конденсації може бути як традиційний NaOH, так і сучасні іонообмінні смоли, які сприяють утворенню інтермедіату. Альдоль легко дегідратується до ненасиченого альдегіду (кількісно). При гідруванні утворюється 2-етилгексанол – поширений пластифікатор.

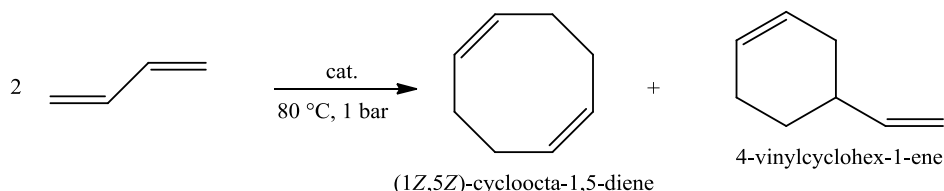
Ізобутаналь більшою мірою перетворюють на неопентилгліколь (2,2-диметил-1,3-пропандіол) за схемою:



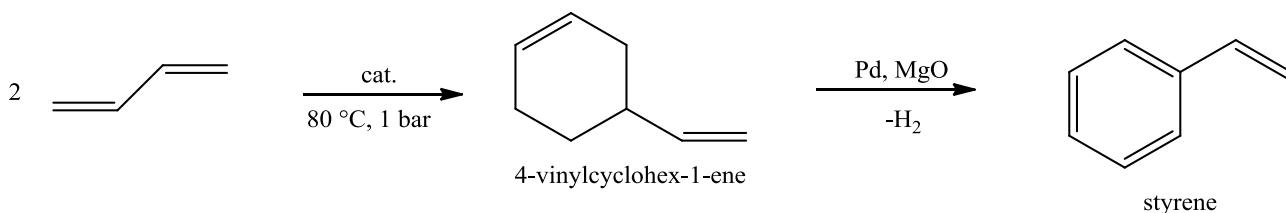
Альдоль, який утворюється в реакції з формальдегідом може бути перетворений на цільовий спирт або гідруванням, або відновленням формальдегідом, який окиснюється до мурашиної кислоти. Така схема передбачає дві стадії в одному реакторі в присутності 2 моль формальдегіду.

## 6. КАТАЛІТИЧНІ ПРОЦЕСИ НА ОСНОВІ БУТАДІЄНУ

Бутадієн є одним із найважливіших білдинг-блоків у процесах виробництва органічних сполук. Бутадієн циклодимеризується за схемою



Каталізатор – нікелева сіль 2-етилгексанової кислоти, триетилалюміній, трифенілфосфін або трифенілфосфіт. Побічний продукт – 4-вінілциклогексен. Подібно може проходити циклотримеризація. Процес іде за відсутності каталізатора і може бути використана для синтезу стирену, шляхом окислювального дегідрування.



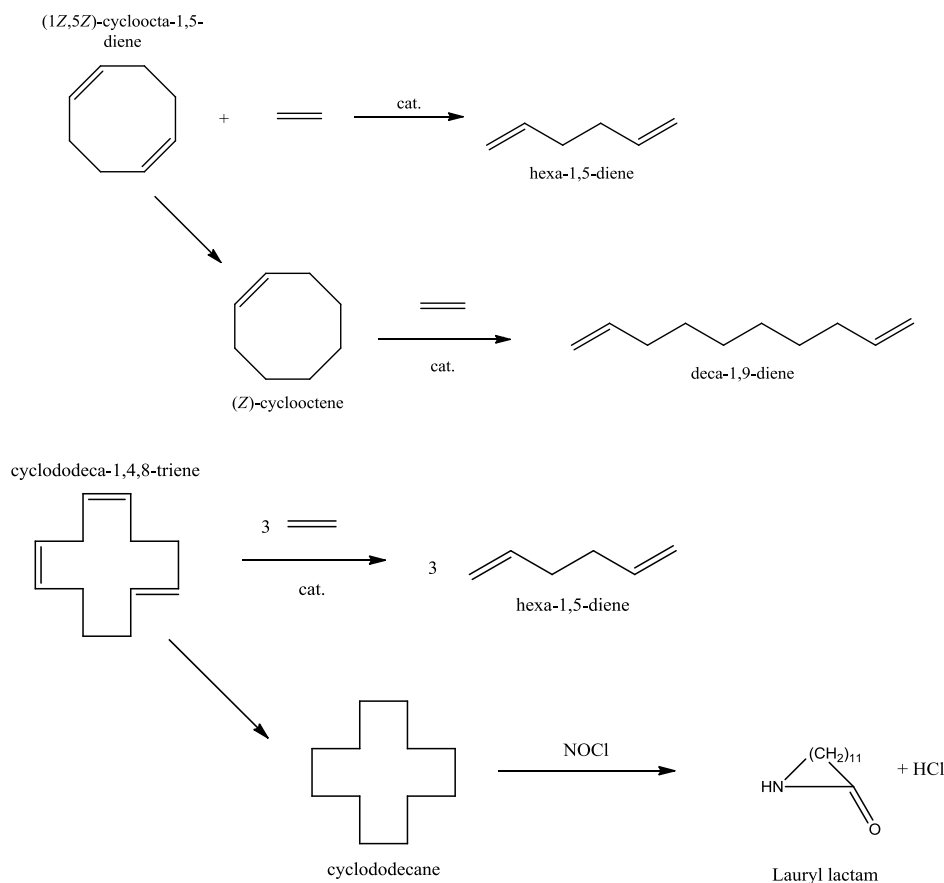
Лінійна димеризація в присутності нікелевого каталізатора дає 1, 3, 7 – октатрієн, який гідроформілюють для отримання альдегідів, гідрування яких дає спирти, які є пластифікаторами.



Лінійна тримеризація бутадієну йде в присутності  $\text{TiCl}_4/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ ,  $t=70^\circ\text{C}$ , 1 bar.

Фактично це каталіз Циглера, тому побічним продуктом є полібутадієн, можливо також утворення циклічних димерів 1,5-циклооктадієну та 4-вінілциклогексену.

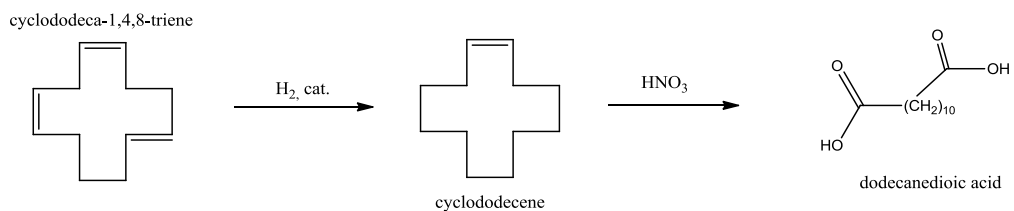
В присутності етилену продукти циклізації бутадієну можуть бути перетворені на лінійні олефіни за схемами:



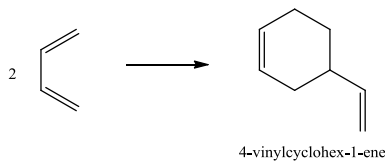
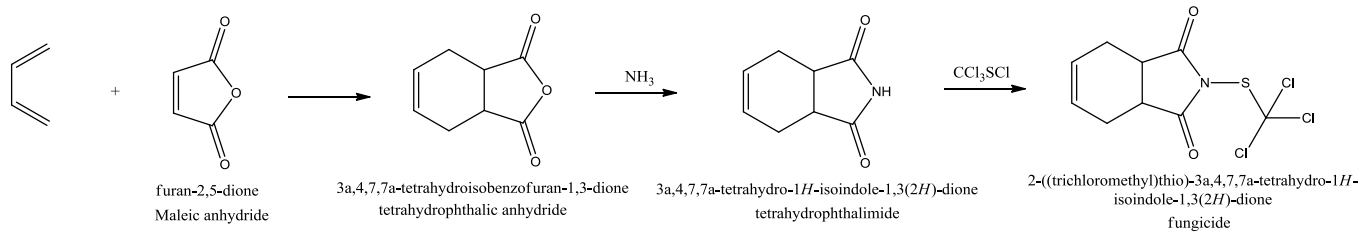
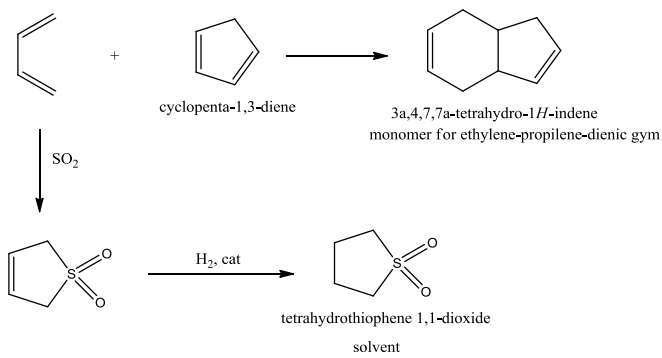
Реакції з етиленом фактично є метатезисом. Каталізатором може бути реній, низькі температури ( $< 20\text{ }^\circ\text{C}$ ) та тиск (1 bar).

Реакція з нітрозилхлоридом аналогічна реакції утворення капролактаму з циклогексену з метою синтезу нейлону G.

Окиснення дванадцятичленного циклу нітратною кислотою дає додекандіову кислоту, яка аналогічно адипіновій може бути використана для поліконденсації з діамінами з утворенням поліамідного полімеру.

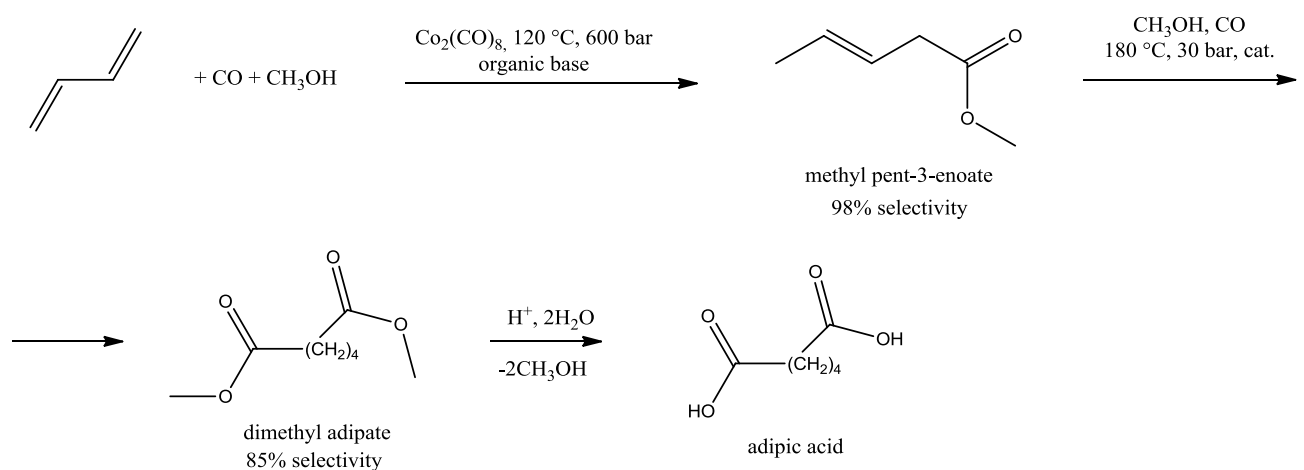


Реакція Дільса-Альдера для бутадієна відбувається легко, але має обмежене промислове застосування.



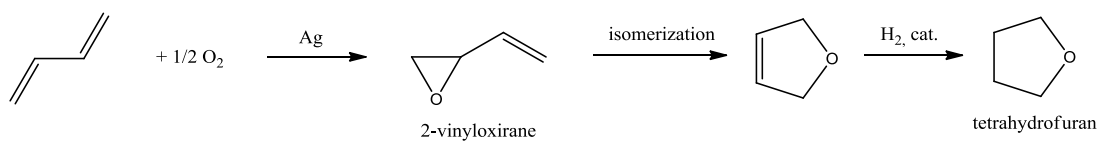
Можливо, одним із найважливіших продуктів є апротонний полярний розчинник сульфолан, який застосовується для екстракції.

Карбонілювання бутадієну – альтернативний шлях синтезу адипінової кислоти за схемою:

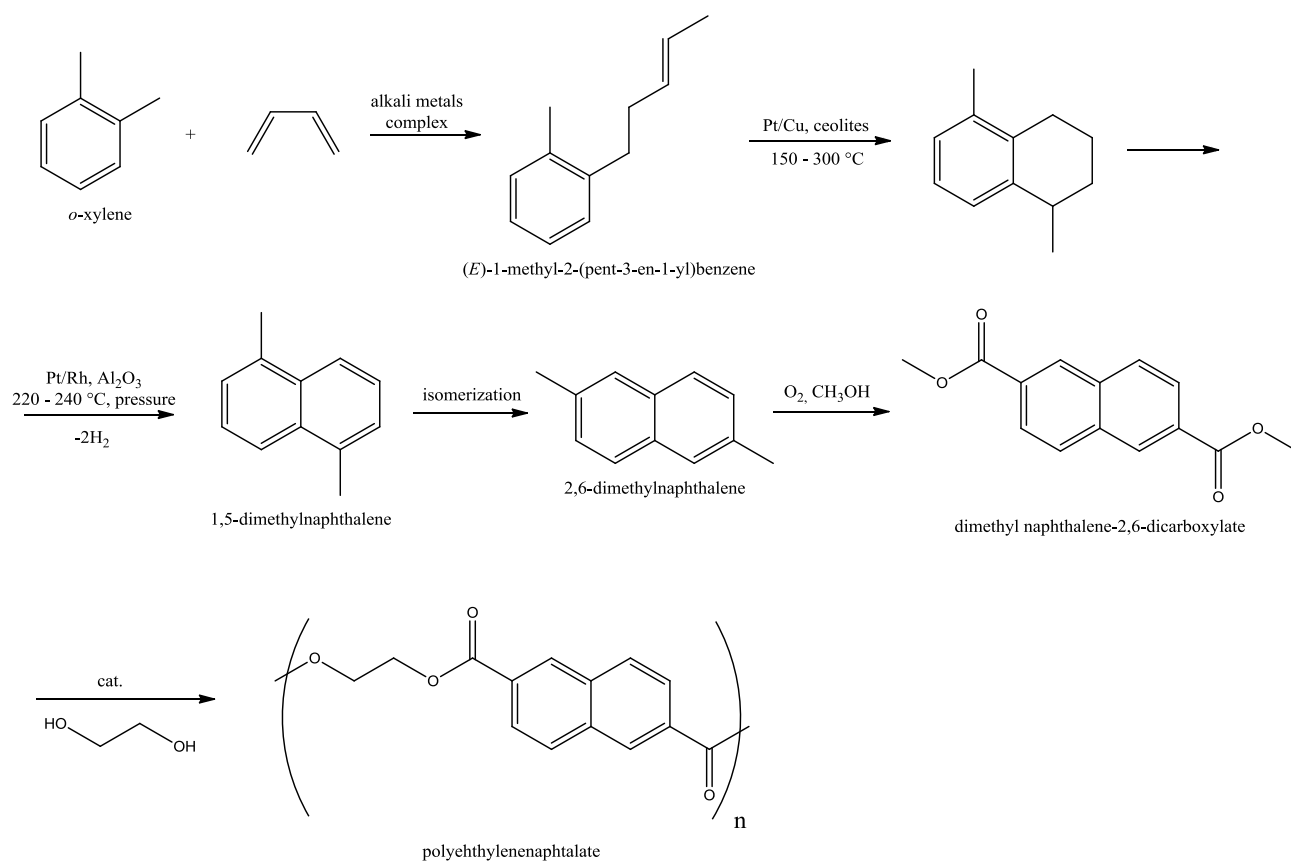


Друга стадія потребує вищої температури та нижчого тиску. На цій стадії гідроформілюванню передує міграція подвійного зв'язку. Відрізняється каталізатор – це галогеніди платини та паладію, комплекси кобальту та родію з фосфіновими лігандами.

У присутності срібного каталізатора бутадієн епоксидується аналогічно етилену, оскільки відсутній гідроген в альфа положенні. Ізомеризація та гідрування епоксиду дає тетрагідрофуран.



Цікавий шлях синтезу 2,6-нафталіндікарбонової кислоти, як мономеру для отримання поліестеру з хоршими високотемпературними властивостями.





## 7. КАТАЛІТИЧНІ ПРОЦЕСИ НА ОСНОВІ АРОМАТИЧНИХ СПОЛУК

**Первинними білдінг-блоками є:** бензен, толуен, ксилени, етилбензен.

Ці сполуки тримують шляхом термічного крекінгу (steam cracking) або риформінгу. В залежності від регіону частка процесів коливається в межах ~25-55%. В Північній Америці більше застосовують риформінг, в Європі – крекінг. Частину толуену з цих фракцій перетворюють на бензен шляхом гідродекільування або на бензен + ксилени шляхом диспропорціювання. Ще деяку кількість ароматики отримують при вторинній переробці важких дистилатів.

Серед продуктів на основі бензену

~50% етилбензен;

~25–27% кумен;

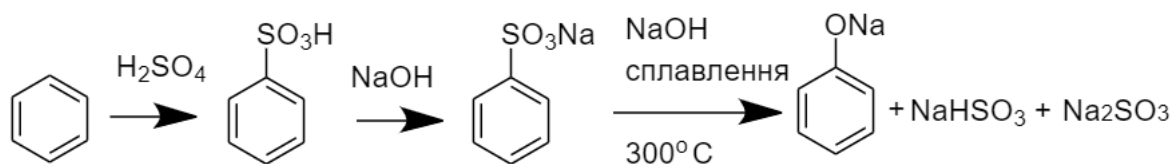
~ 12-13% циклогексен;

~8-12% нітробензен;

Етилбензен – шлях до полістирену; кумен – шлях до фенолу (кумольний спосіб).

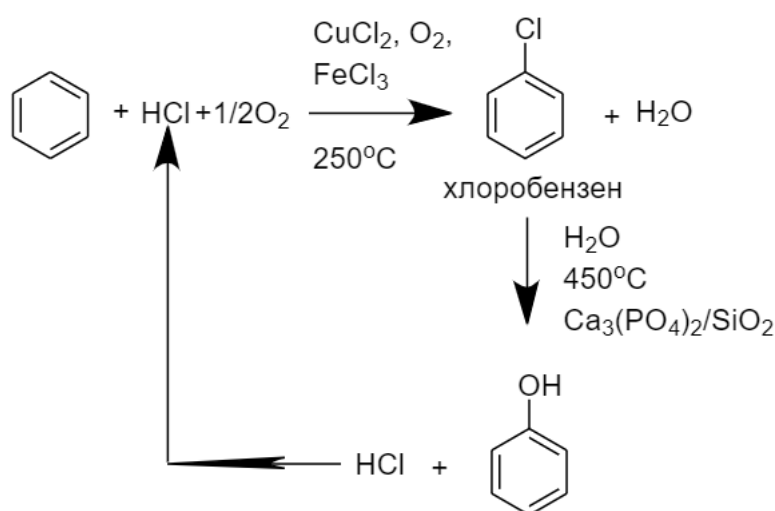
Цей спосіб був розроблений та витіснив інші в середині 40х – на початку 50х років ХХ ст.

Ранні технології синтетичного отримання фенолу ґрунтувалися на процесах нуклеофільного заміщення сульфогрупи або галогену (хлору). Ріст потреби у виробництві фенолу викликала англо-бурська війна. Фенол був сировиною для виробництва пікрінової кислоти (тринітрофенолу). Для цієї мети фенолу, отриманого з кам'яновугільної смоли було замало. Був реалізований метод заміщення сульфогрупи при дії лугу. Побічний продукт –  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  або  $\text{NaHSO}_3$ , який використовували при виробництві паперу. Реагенти дешеві, трудові затрати великі.

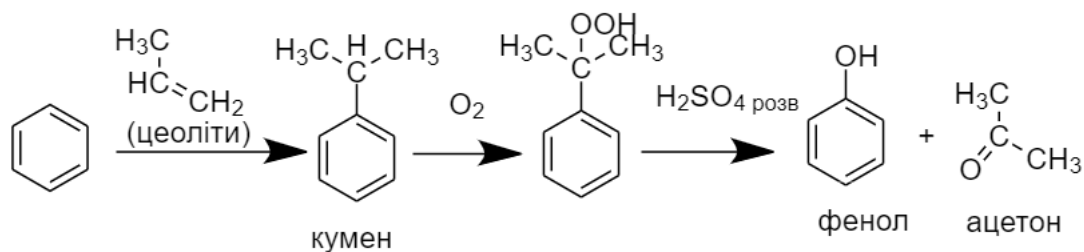


Наступним у 1924 був розроблений процес на основі лужного гідролізу хлорбензену. Процес донедавна функціонував в Аргентині та Індії. Логічним розвитком став процес з використанням хлористого водню, який окиснювали до хлору каталітичного при 250°C на  $\text{CuCl}_2/\text{FeCl}_3$ , нанесеному на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Плюс процесу – використання побічного продукту хлорування – хлористого водню, гідроліз парофазно при 450°C в присутності каталізатора  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2/\text{SiO}_2$ .

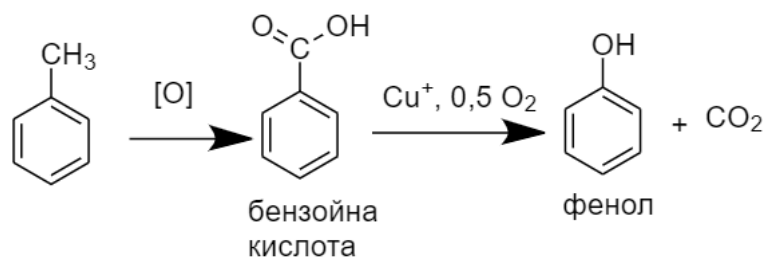
Побічний продукт – дихлоробензен



Кумольний метод



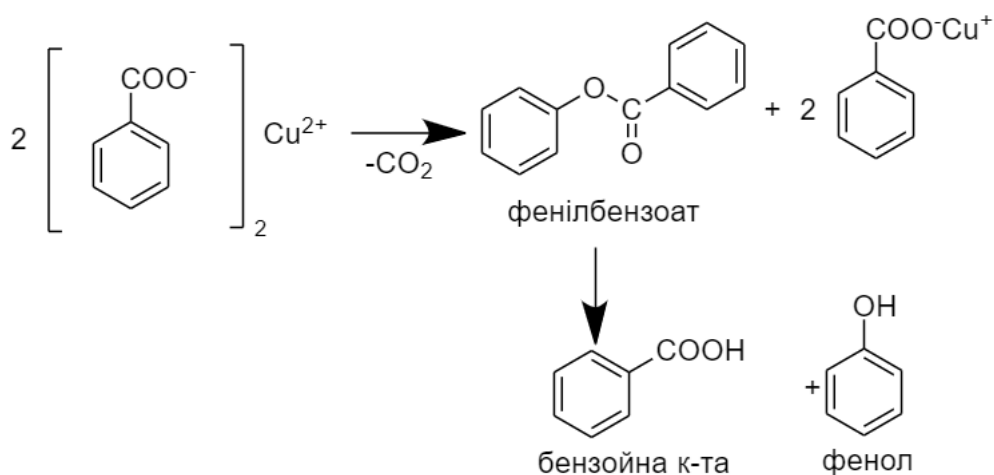
Заміною цінного бензену теоретично може бути дешевий толуен за схемою:



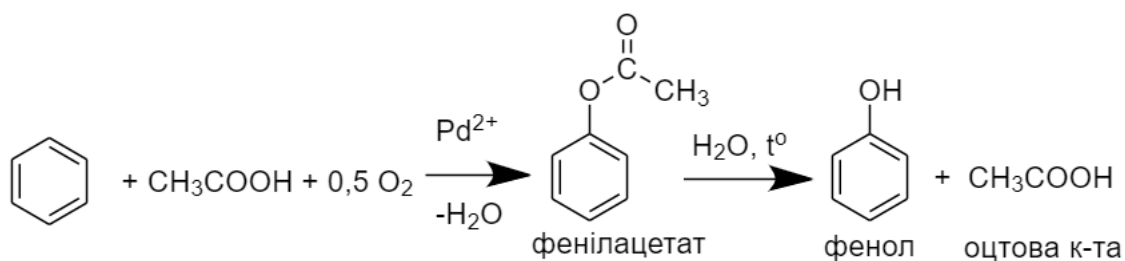
Перша стадія - рідкофазне окиснення толуену до бензойної кислоти.

Декарбоксілювання останньої в присутності бензоату міді та бензоату магнію з селективністю 90% дає фенол, який дистилується з реакційної суміші. Мінус – це втрата  $CO_2$ , але таким способом виробляли помітну кількість. Процес конкурує з деалкілюванням.

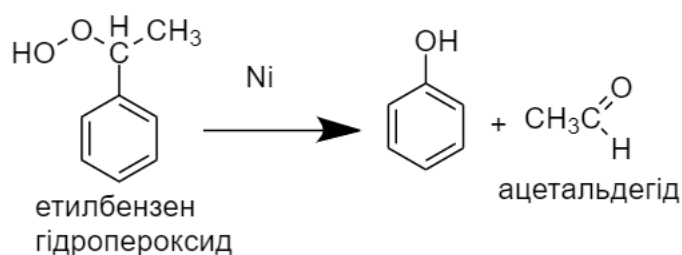
Запропонований механізм передбачає утворення фенілбензоату:



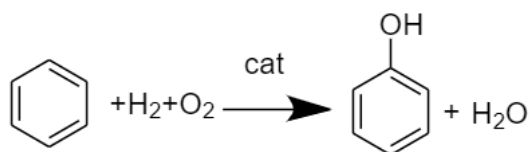
Як і в інших процесах пошук на даний час зосереджено на процесі прямого окиснення киснем повітря. Наприклад, за схемою:



Це модифікація Wacker-процесу. Також перспективне використання етилбензену та його гідропероксиду



I вершина – це пряме каталітичне окиснення бензену до фенолу в присутності кисню та водню. Такі процеси розроблені в Японії та Південній Кореї з використанням цеолітів. Нічого дивного, адже обидві країни – лідери у виробництві цеолітів. Схема процесу:



Японський National Institute of Advanced Science and Technology добились 90% селективності, щоправда з 3% вихідом.

#### Застосування фенолу:

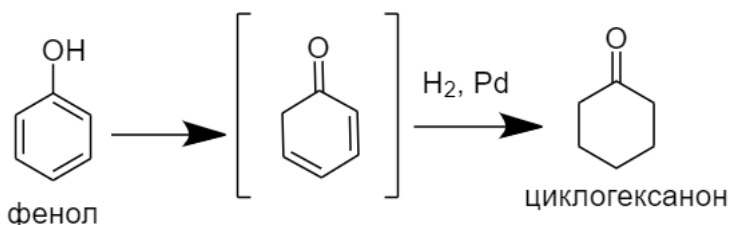
~33% бісфенол А;

~30% фенольні смоли;

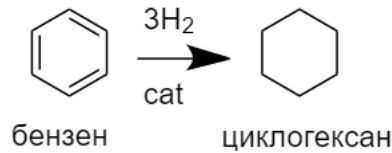
~ 20-25% капролактама.

Бісфенол А – шлях до епоксидних смол та полікарбонату. Якщо для епоксидних смол потрібен 95% бісфенол Ф, то для полікарбонату 99,5%.

**Капролактама** може бути отриманий з фенолу або циклогексану. Інтермедіатом є циклогексанон. З фенолу його можна отримати каталітичним гідруванням з високим виходом на паладієвому каталізаторі.



Іншим способом є окиснення циклогексану, який можна отримати при гідруванні бензену

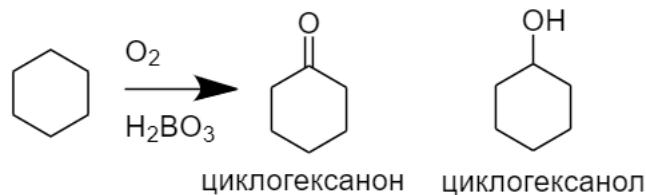


Каталізатор – Ni або Pt.

Дуже високі вимоги до наявності сірки в бензені, < 1 ppm.

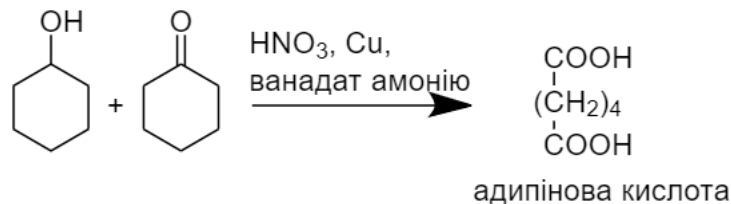
Рідкофазний процес проводять при 600°C та 25-50 bar.

Окиснення циклогексану при 150°C та 10-15 bar на кобальтовому каталізаторі дає суміш циклогексанон/циклогексанол – «KA oil» (ketone/alcohol oil).



Співвідношення від 1:1 до 9:1. Подальше окиснення цієї суміші дає циклогексанон. Він є інтермедіатом, для виробництва двох мономерів – адипінової кислоти та капролактаму.

Адипінову кислоту отримують окисненням капролактаму нітратною кислотою. В промисловості окиснюється відразу «KA oil»



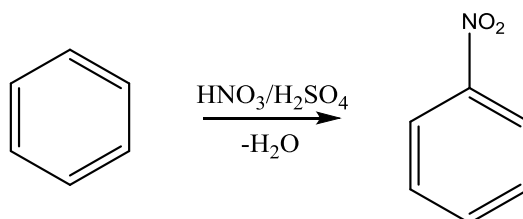
Побічні продукти – глутарова та бурштинова кислоти. Селективність 90%, конверсія 10-12%. Оскільки виробництво нітратної кислоти викликає викиди NO<sub>2</sub>, цей спосіб далекий від оптимального.

Варіанти – окиснення киснем повітря. Головне – підбір каталізатора. Але досі жоден з варіантів не комерціалізований.

**Капролакта́м** є циклічним амідом (лактамом) 6-амінокапронової кислоти. Утворюється при бекманівському перегрупкуванні оксиму циклогексанону. Каталізатором цього процесу за температур 100-120<sup>0</sup>C є сульфатна або фосфорна кислота. Побічним продуктом є сульфат амонію.

## Процеси на основі бензену. Анілін.

Анілін отримують відновленням нітробензену. Традиційний процес - нітрування бензену сумішшю  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  (нітруюча суміш). За механізмом це процес електрофільного заміщення. Протонування нітратної кислоти сульфатною веде до утворення нітронієвого катіону  ${}^+\text{NO}_2$ . Процес екзотермічний, нітруючу суміш охолоджують до  $50\text{ }^\circ\text{C}$ . Для полегшення процесу відведення тепла використовують не 98%, а 65% сульфатну кислоту.



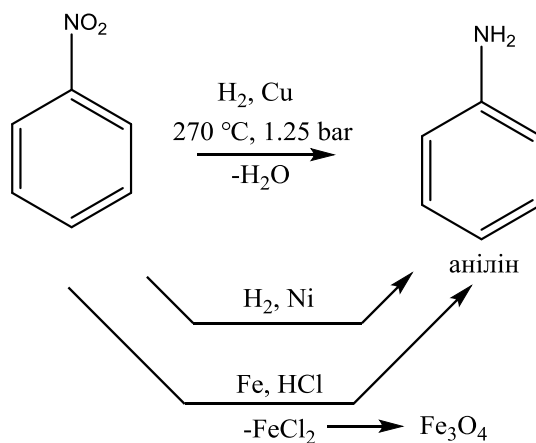
Нітробензен відновлюють до аніліну з майже кількісним виходом гідруванням у паровій фазі над мідним каталізатором при температурі близько  $270\text{ }^\circ\text{C}$  та тиску близько 25 Бар. Каталізатор нанесений на  $\text{SiO}_2$ , переважно у зрідженому шарі. Можливе рідкофазне гідрування на нікелі Ренея.

Також застосовують старий процес рідкофазного відновлення металевими ошурками в присутності хлористоводневої кислоти. В цьому випадку побічним продуктом є  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , який застосовується в якості пігмента різних відтінків.

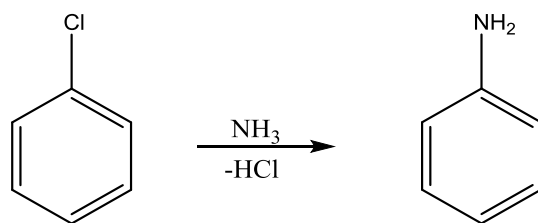
Ще один старий процес - амоніліз хлорбензену, зараз не застосовується. Натомість застосовується амоніліз фенолу.

### Промислові процеси одержання аніліну

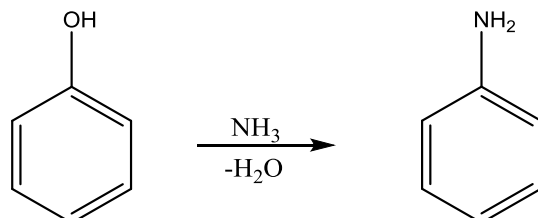
#### 1) Гідрування нітробензену:



#### 2) Амоніліз хлорбензену (не застосовується):



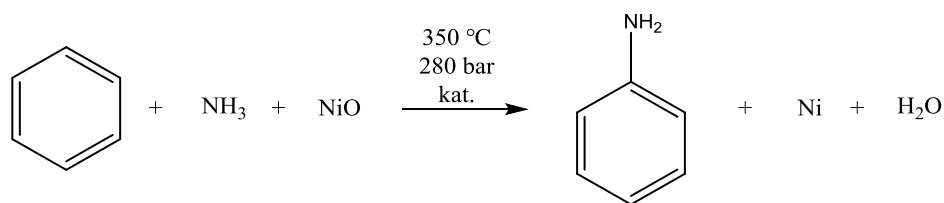
3) Амоноліз фенолу:



Цей процес рівноважний, тому його здійснюють за надлишку аміаку. Це також запобігає формуванню дифеніланіліну. Умови: 200 Бар, 435 °С, каталізатор  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  в присутності  $\text{MgO}$  або інших оксидів металів. Процес базується на дорогій сировині, але дешевший за витрати на обладнання і є більш екологічним (не застосовується нітруюча суміш).

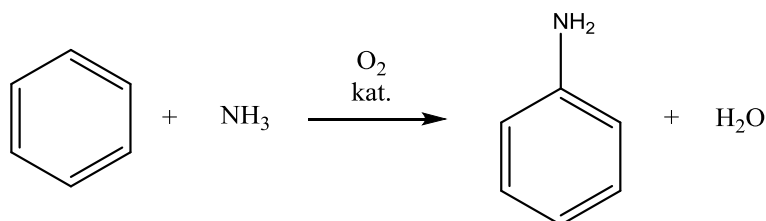
Селективність нижча (90%), ніж при відновленні нітробензолу. Вартість процесу нітрування бензену складає 50% від вартості виробництва аніліну. Тому дуже заманливою виглядає ідея уникнути цієї стадії. Такі дослідження проводила Du Pont.

Схема процесу виглядає так:



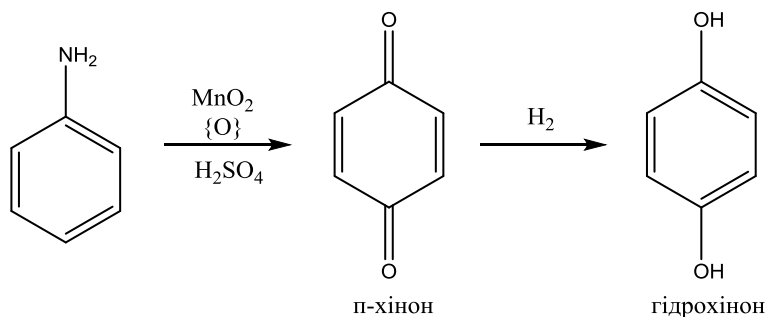
Оксид нікелю потрібен у стехіометричному співвідношенні. Каталізатор - оксиди рідкоземельних металів. Процес має високу селективність (97%) і конверсію 10 % за раз.

Процес не був комерціалізований. Такий тип процесу називають міжмолекулярним дегідруванням. Інший приклад - розробка ICI:

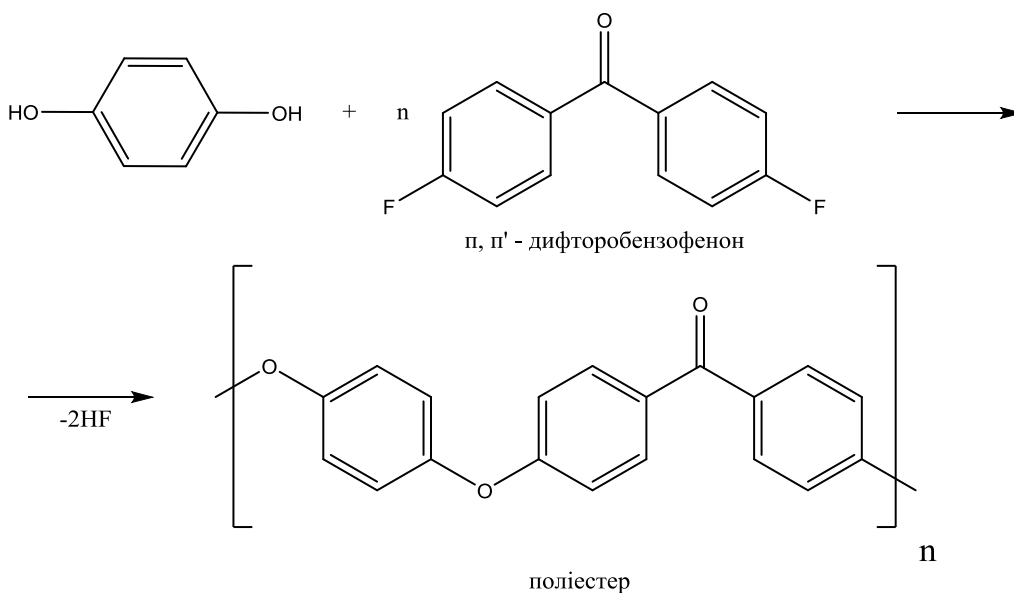


Каталізатором є  $V_2O_5$ , нанесений на  $Al_2O_3$  в  $\gamma$ -формі. Він подібний до каталізатора, який застосовують для синтезу малеїнового ангідриду.

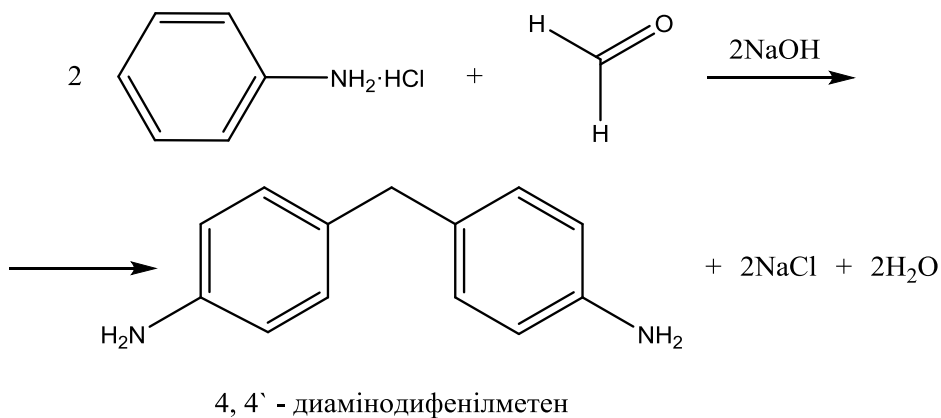
Головні шляхи синтетичного перетворення аніліну - 4, 4'- дифенілметанізоціанат (MDI):інтермедіат для барвників та ліків, синтез рибофлавіна, синтез гідрохінону.



Гідрохінон раніше застосовували як відновник у фотографії, а тепер у хімії полімерів як антиоксидант.



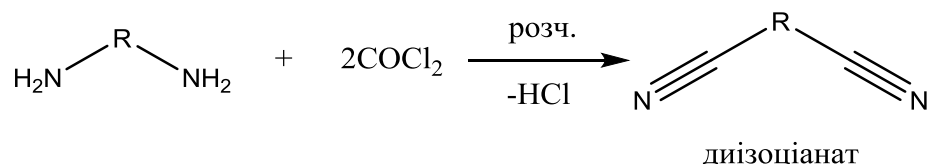
**Синтез дифенілметоксиізоціанату:**





За надлишку формальдегіду утворюються ди-, три- та інші олігомери.

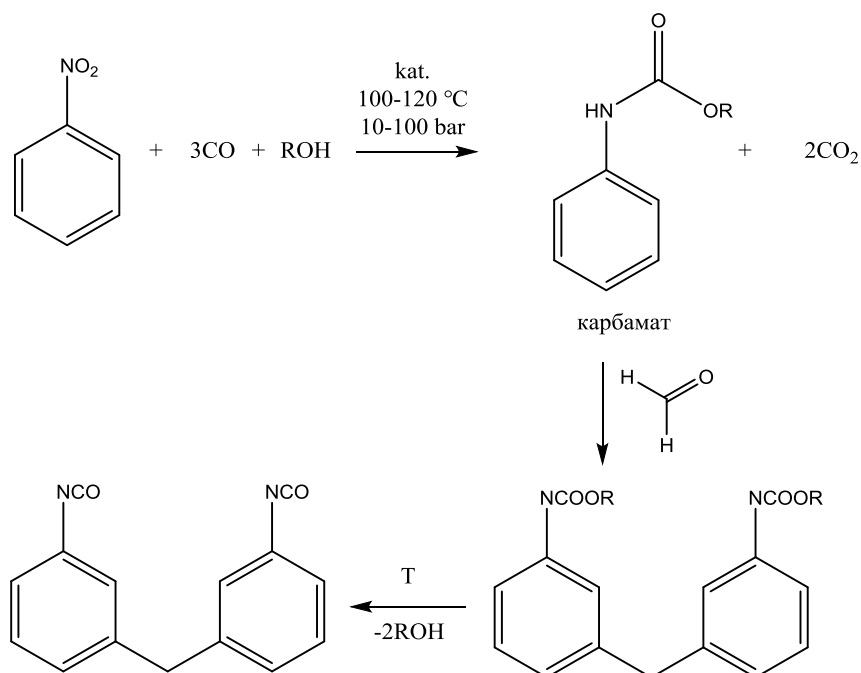
Конденсація солянокислого аніліну з формальдегідом (37%) при 70 °С на початку. Закінчення конденсації при 100-160 °С за годину. Утворюється суміш поліамінів, яка надалі реагує з фосгеном у розчині хлорбензену при 50-70 °С. Початково утворюється карбаноїл хлорид, який при 90-130 °С розкладається з утворенням ізоціанату.



Виключення фосгену з процесу є дуже бажаним, тому дуже багато розробок. На жаль, жодна з них поки не комерціалізована.

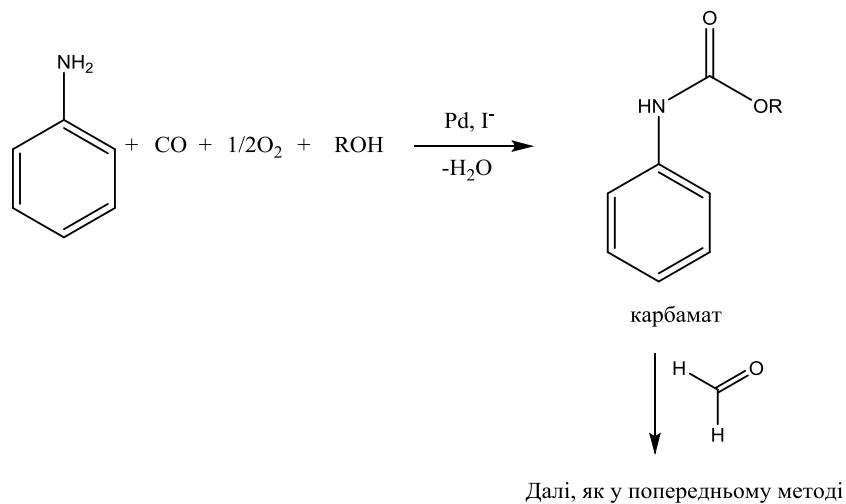
### ***Приклади некомерціалізованих методів синтезу диізоціанатів:***

#### 1) Процес ARCO:

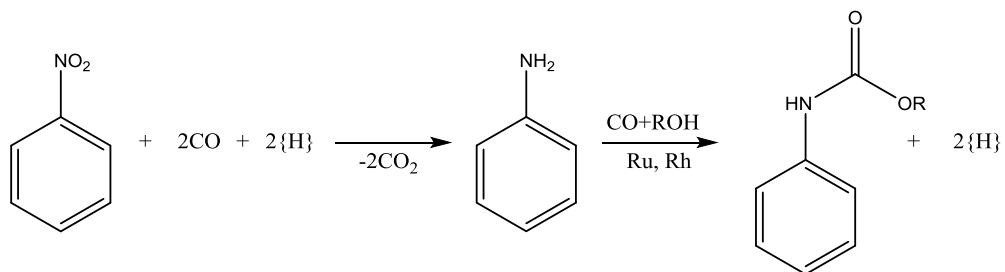


Каталізатор на базі Сульфуру та Селену.

#### 2) Процес Asahi:



### 3) Процес Nipon Kokan and Haldor Topsoe:



Реально використовують суміш нітробензену та аніліну.

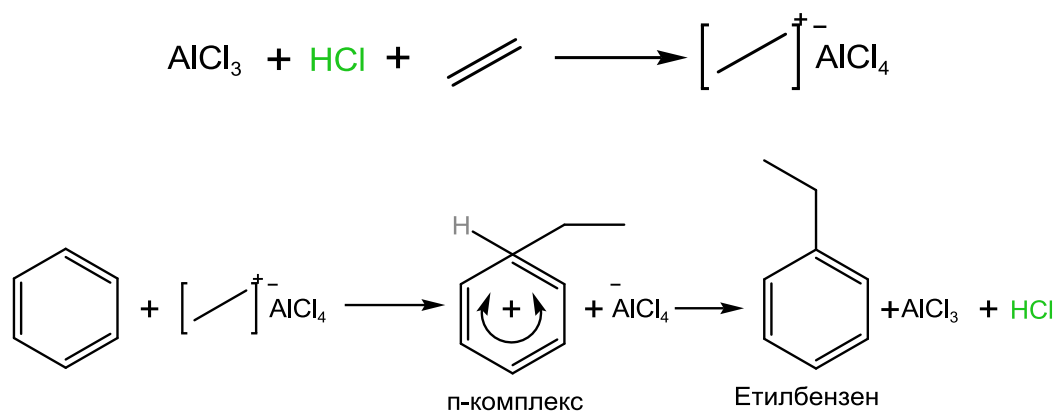
### Стирен

Стирен важливий перш за все як мономер для синтезу полістирену – третього за об'ємами поліолефіну на основі етилену, а також як сомономер при синтезі каучуків. Промисловий синтез каучуків на основі стирену розпочато ще до II світової війни у зв'язку з дефіцитом каучуків природного походження. Поширення полімерів та еластомерів на основі стирену сприяла легкість його полімеризації в радикальних умовах.

Отримання стирену з етилену та бензену – приклад “класичних реакцій”. Перша стадія – це реакція електрофільного заміщення в ароматиці (алкілювання). З іншого боку це реакція приєднання до олефінів. Відбувається в умовах електрофільного каталізу кислотами Льюїса. Має назву реакція Фріделя-Крафтса. При алкілювання бензену утворюється етилбензен. Бензен та етилбензен є продуктами риформінгу. Тому деяка кількість етилбензену для синтезу стирену може бути виділена з фракції C<sub>8</sub> продуктів риформінгу шляхом фракційної перегонки. Цей процес є досить складним з огляду на близькість температур кипіння компонентів фракції і називається “суперфракціювання”.

Алкилування за Фріделем-Крафтсом потребує відносно невисоких температур 85-95 °С, атмосферний тиск, рідкофазний каталіз сумішшю  $\text{AlCl}_3$  та  $\text{HCl}$ .

Схема та механізм реакції:



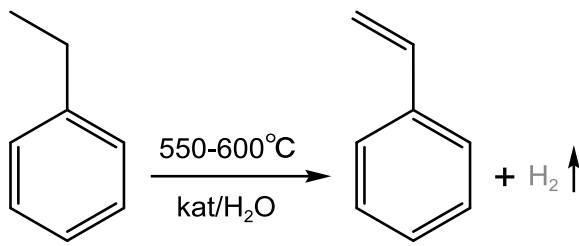
Побічними продуктами є невеликі кількості ди- та поліетилбензенів, які після рециркуляції та трансалкилування бенzenом перетворюються на цільовий продукт.

Оригінальний різнофазний синтез в присутності  $\text{AlCl}_3$  має недолік – висока корозійна агресивність реакційної суміші.

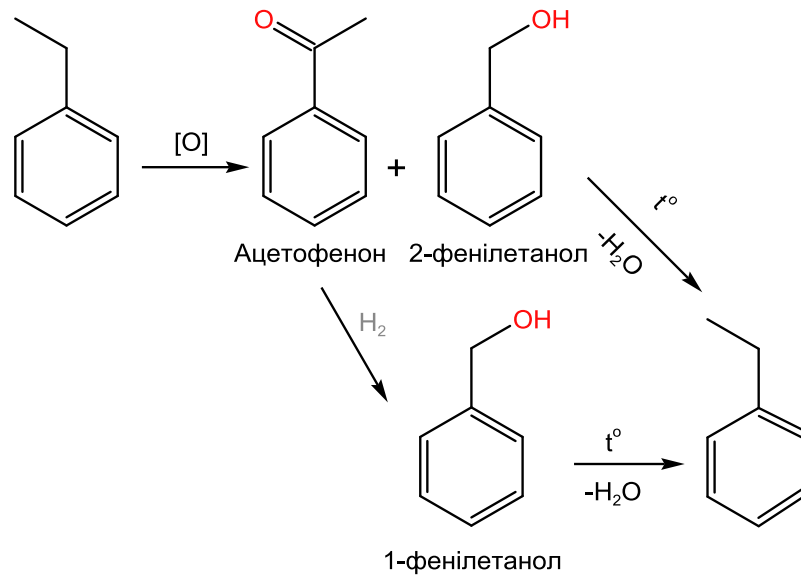
Розвиток технології пов'язаний із цеолітним каталізатором (zsm-5), та газофазним процесом. Така технологія потребує вищих температур (400 °С) та тисків (18 bar). Селективність 99,5%, конверсія 98% по етилену.

Друга стадія – дегідрування етилбензену до стирену. Це каталітичний процес в присутності водяної пари і також є джерелом водню. Стадія дегідрування – ендотермічний процес, потребує вищих температур (550-600 °С) і низького тиску. Аналогічно термічному крекінгу необхідно додавати водяну пару (перегріту). Каталізатор складається з кількох компонентів –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  з додаванням  $\text{CaO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  для стабілізації та оксидами лужних металів (калію, рубідію) для перешкодження утворення відкладень карбону. Також застосовують  $\text{CuO}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Для покращення пористої структури каталізатор містить органічні компоненти, наприклад метилцелюлозу. При високих температурах вони вигорають і запобігають зменшенню питомої поверхні.

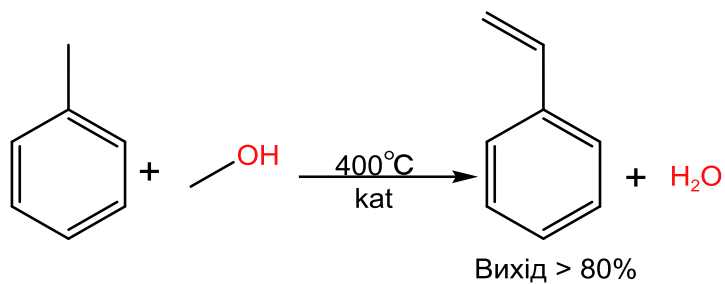
Схема реакції:



Серед інших методів синтезу варто відзначити окиснювальне дегідрування за схемою:



Перспективним є синтез на основі толуену, який в надлишку утворюється при реформінгу:



Переваги – менші енергетичні затрати та уникнення технічно складної стадії дегідрування, каталізатор не розкривається.

## Процеси на основі ксиленів

Головне джерело ксиленів – каталітичний риформінг, Їх виділяються у складі фракції C<sub>8</sub>.

### Фізичні константи компонентів фракції:

Сполука	$T_{\text{топл.}}$	$T_{\text{кип.}}$	% у складі
о-ксилен	-25,2	144,4	22
м-ксилен	-47,9	139,1	48
р-ксилен	13,2	138,3	22
етилбензен	-95	136,2	8

Велику різницю у температурах топлення раніше використовували для розділення фракції, шляхом низькотемпературної кристалізації. Для цього суміш спочатку осушували, а потім охолоджували. Від  $-4$  до  $-68^{\circ}\text{C}$  утворювались кристали р-ксилену, потім починала кристалізуватись евтектична суміш р- та м-ксиленів. Для досягнення 99,5% чистоти кристалів р-ксиленів потрібно було здійснити декілька кристалізацій, оскільки початкова чистота кристалів р-ксилену складала лише 70%.

м-Ксилен можуть бути виділені при додаванні  $\text{HF}/\text{BF}_3$ . Утворюється двофазна система. Одна з фаз – комплекс м-ксилен- $\text{HBF}_4$ , який при нагріванні розкладається.

Технологія кристалізації енергоємна і складна. Зокрема, п-ксилен відкладається на стінках та погіршує теплообмін. Технологія застосовується у разі концентрованих сумішей п-ксилені, отриманих при диспропорціюванні толуену.

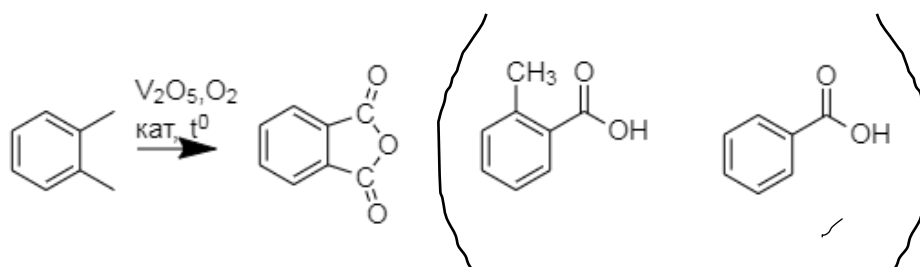
Найпоширенішим є процес розділення на молекулярних ситах (Рачех-процес).

В обох варіантах кінцевий потік містить домішки небажаних ізомерів. Тому необхідна каталітична ізомеризація до п-ксилену. Каталізатор цеоліти ZSM-5 ( $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$ ). Умови: 23-33 бар в атмосфері гідрогену з рециклом.

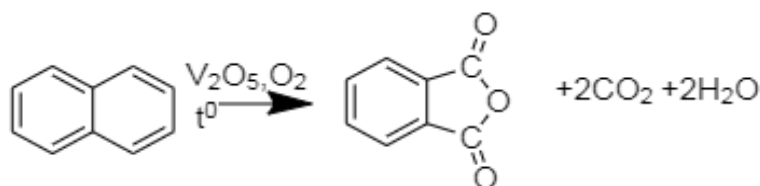
Платина та гідроген потрібні для деалкілування етилбензену. Один ZSM-5 цього не забезпечує. Це значно підвищує витрати. Тому продовжуються пошуки каталізаторів, які б могли одночасно призводити до ізомеризації етилбензену до р-ксилену. Суміш ксиленів використовується як розчинник. Індивідуальні ксилени окислюються до терефталевої, ізофталевої кислот та фталевого ангідриду.

о-Ксилен може бути окислений до фталевого ангідриду газозфазно або рідкофазно, на нерухомому каталізаторі або у зрідженому шарі. Рідкофазне окислення іде в присутності солей металів, розчинних у реакційній суміші.

Газофазно окиснення іде на нерухомому шарі каталізатора  $V_2O_5$  при  $375-410^\circ C$ . Як і інші процеси окиснення – це екзотермічний процес, який краще регулюється в зрідженому шарі. Вихід низький,  $<80\%$ , побічні продукти – о-толуїлова кислота, бензойна кислота,  $CO_2$ .



Процес аналогічний окисненню нафталіну до фталевого ангідриду настільки, що на деяких підприємствах є взаємозамінним.



Явний мінус – утворення  $CO_2$  (втрата сировини). Проте вихід вищий. Все ж останній процес на даний час застосовується набагато менше.

Використання фталевого ангідриду:

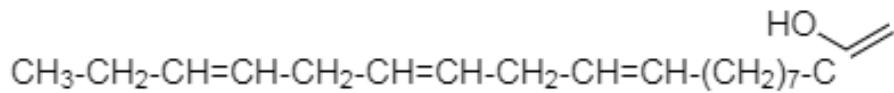
$\approx 40\%$  - пластифікатори (фталати);

$\approx 20\%$  - синтез алкідних смол.

Обидва процеси дуже давні і за хімічною сутністю є естерифікаціями.

Процес отримання алкідних смол базується на застосування відновлювальної сировини: висихаючих (ляна) та напіввисихаючих (соева та ін.) олій.

Ляна олія містить  $\approx 50\%$  залишків ліноленової кислоти, у складі якої три подвійних зв'язки

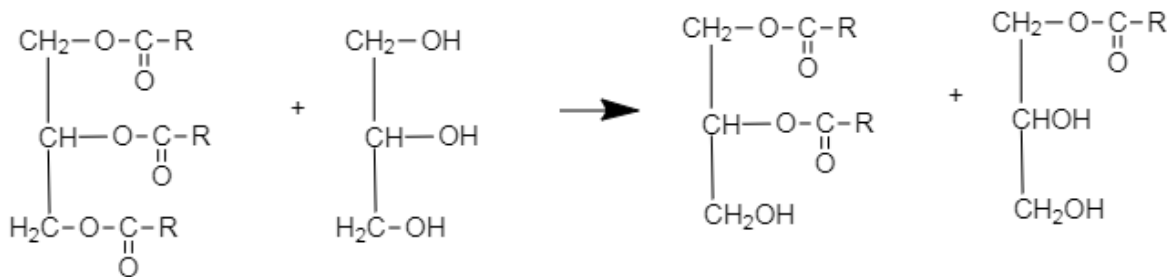


В присутності кисню ініціюються радикальні процеси, які призводять до зшивки по подвійним зв'язкам і утворення твердих продуктів (висихання).

В соєвій олії до 50% лінолевої кислоти, яка сітить лише два подвійних зв'язки, тому не так активно полімеризується і є напіввисихаючою.

Ці речовини є основою масляних фарб, але вони не стійкі до УФ-променів та розчинників, тому не дуже підходять для створення стійких лако-фарбових покриттів.

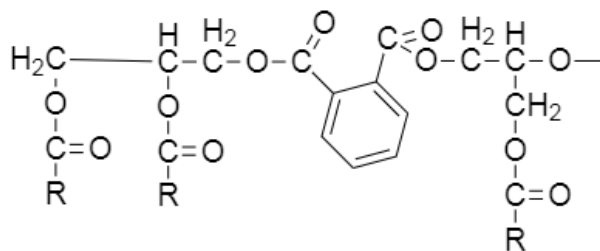
Перший етап в процесі синтезу алкідних смол – переестерифікація олії гліцерином або іншим багатоатомним спиртом, наприклад, пентаеритритом. При цьому утворюється суміш моно-, та дигліцеридів.



Вони містять вільні спиртові групи, які естерифікуються фталевим ангідридом.

Каталізатор переестерифікації на першій стадії – оксиди металів (MgO, ZnO...),  $T \approx 280^\circ\text{C}$ .

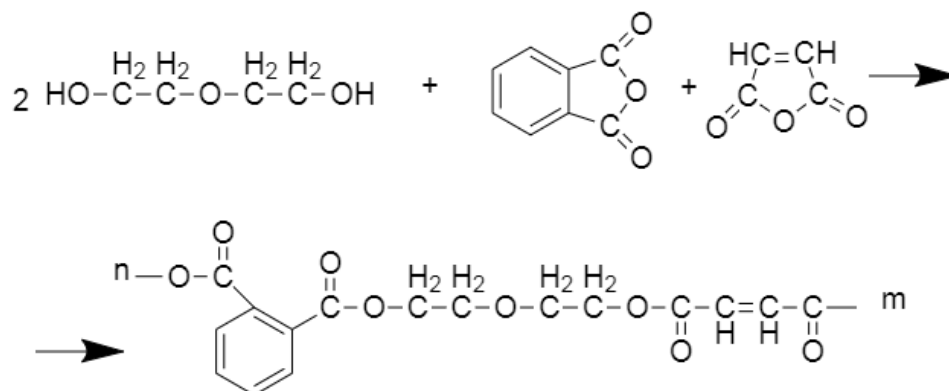
Естерифікація суміші гліцеридів фталевим ангідридом не потребує додаткових каталізаторів і призводить до утворення поліестерів приблизної будови:



При застосуванні пентаеритриту ці поліестери стають більш розгалуженими і їх стійкість до дії зовнішніх факторів збільшується.

Алкідні смоли модифікуються іншими оліями та реагентами, їх номенклатура – сотні найменувань.

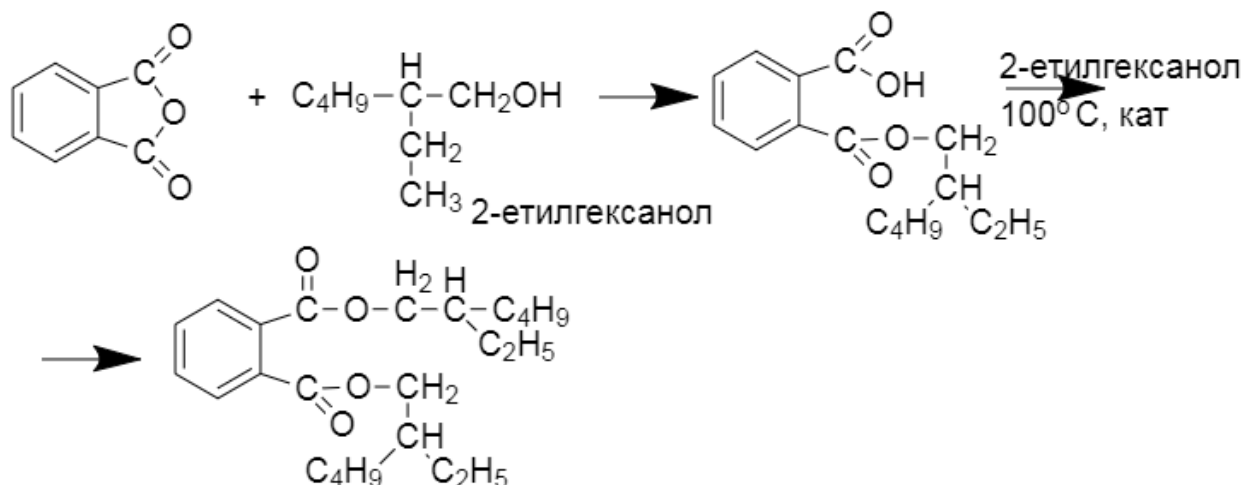
Більш синтетичний підхід – поліконденсація фталевого ангідриду та малеїнового ангідриду з поліолами – це ненасичені поліестери:



Ненасичені поліестери мають чудові механічні характеристики і можуть замінити у багатьох випадках метали (автомобілебудування, трубопроводи та ін.).

Реакції естерифікації за низьких температур потребують катализатора кислотного типу, а за високої температури проходять і без нього.

Наприклад, взаємодія фталевого ангідриду з 2-етилгексанолом з утворенням моноестеру проходить досить легко, а от для отримання діестеру вже необхідна температура  $\approx 160^\circ\text{C}$  та катализатор (п-толуенсульфо кислота)



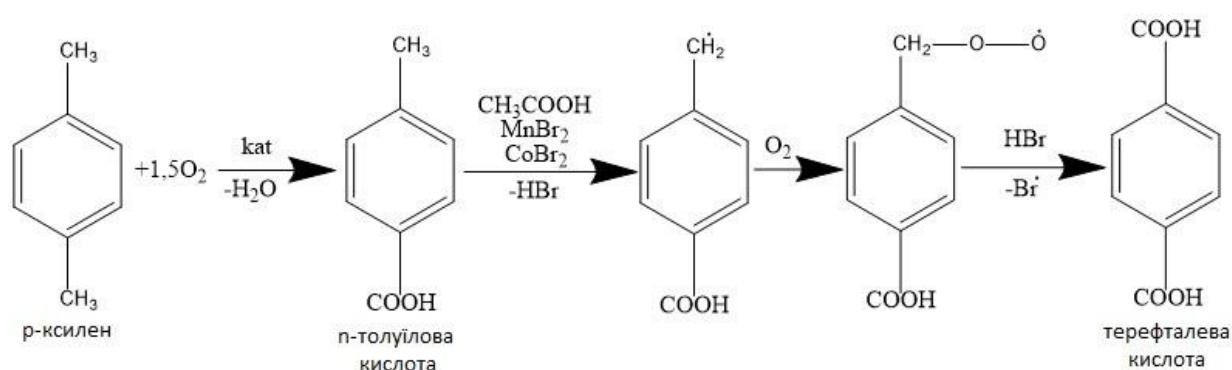
Ди(-2етилгексил)фталат



Аналогічно в дві стадії проходить естерифікація алліловим спиртом з утворення діаллілфталату-моноестеру, придатного для виробництва армованого скла.

На відміну від о-ксилену, п-ксилен та м-ксилен окиснюються не так легко. Перша стадія окиснення іде досить легко, утворюється алкілбензенкарбонова кислота. Далі внаслідок електроноакцепторної дії карбоксильної групи процес окиснення гальмується.

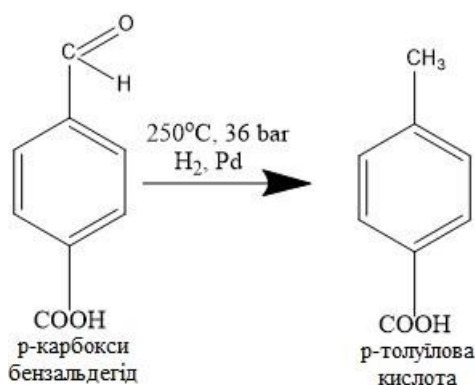
Сучасний процес окиснення до дикарбонової кислоти розроблений в компанії Атоко. Промотором окиснення виступає радикал брому. Його джерело – переважно бромід марганцю або кобальту. Радикал брому атакує метильну групу з утворенням відповідного алкільного радикала, який окиснюється значно легше.



Розчинник – оцтова кислота. Інтермедіати в ній розчинні значно краще, ніж терефталева кислота. Це дозволяє виділяти її з реакційної суміші. Цей процес є однією з причин росту потреб у оцтовій кислоті.

Головним побічним продуктом процесу є п-карбоксибензальдегід. Забруднення – на рівні ppm, але це недостатньо для потреб синтезу полімеру.

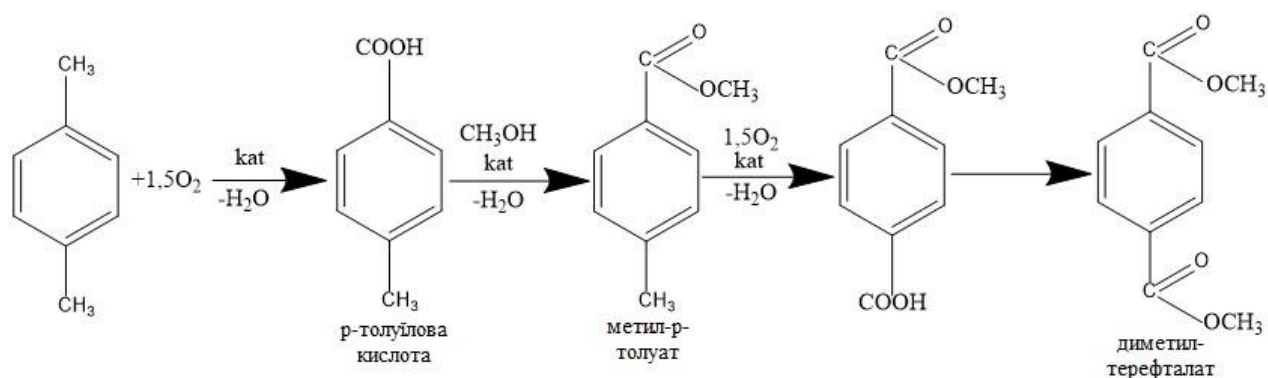
Очищення від п-карбоксибензальдегіду шляхом гідрування до п-толуїлової кислоти на паладієвому каталізаторі при 250 °C та тиску ~36 bar з подальшою фракційною кристалізацією.



Цей процес викликав сплеск виробництва паладієвого каталізатора. До розробки цих процесів поліетилентерефталат отримували шляхом поліконденсації диметилтерефталату з етиленгліколем, оскільки його можна очистити дистиляцією.

Сиру терефталеву кислоту отримували шляхом окиснення п-ксилену нітратною кислотою.

Або окиснювали п-ксилен до п-толуїлової кислоти, яку перетворювали на метиловий естер, який легше окиснюється до монометилового естеру терефталевої кислоти.



На даний час процеси конденсації з диметилтерефталатом не реалізують. Проблемою залишається ресайклінг поліетилентерефталату.

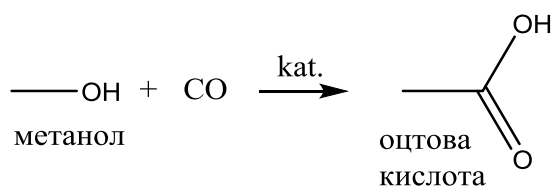
## 8. КАТАЛІТИЧНІ ПРОЦЕСИ ПЕРЕТВОРЕННЯ МОНООКСИДУ КАРБОНУ ТА МЕТАНОЛУ

Наступний матеріал демонструє можливість побудови ланцюжків виробництва базових білдинг-блоків органічної хімії не з нафти, а з природного газу та інших джерел карбону..

Перший етап - перетворення метану, викопного вугілля, інших ресурсів, що містять карбон на синтез газ і далі  $\rightarrow$  метанол  $\rightarrow$  формальдегід та інші органічні сполуки.

Подальші перетворення CO, CH<sub>3</sub>OH та HCOOH відкривають можливості функціоналізації не обов'язково шляхом окиснення. Деякі з цих процесів вже витіснили процеси синтезу на основі нафтопродуктів.

Яскравий приклад – карбонілювання метанолу до оцтової кислоти (процес Моксанта) за схемою



Каталізатор – родій в присутності промотора – йоду. Умови ~ 200 °C, 1-3 bar. Селективність 89%, за ефективністю можна порівняти хіба що з гідратацією ізобутену до трет-бутанолу.

Процес Монсанта є розвитком процесу BASF (каталізатор CoI<sub>2</sub>, 250 °C, 60 bar), який мав значно меншу селективність та велику кількість побічних продуктів.

Компанії Celanese та BP розвинули технологію Monsanto, збільшивши виробничі потужності, зменшили кількість необхідної води з 14-15% до 4-5%. Два винаходи сприяли цьому. Розробники Celanese визначили, що добавки йодистого літію стабілізують родієвий каталізатор, а BP запропонували більш стабільний у воді ридієвий каталізатор.

Цей процес оперує гомогенним водорозчинним каталізатором. Chioda розробила гетерогенний родієвий каталізатор на полівінілпіридинових смолах. На даний час цей

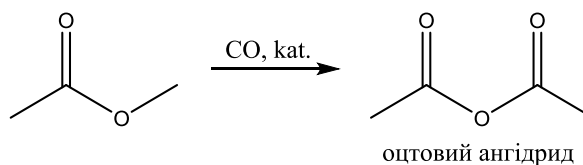
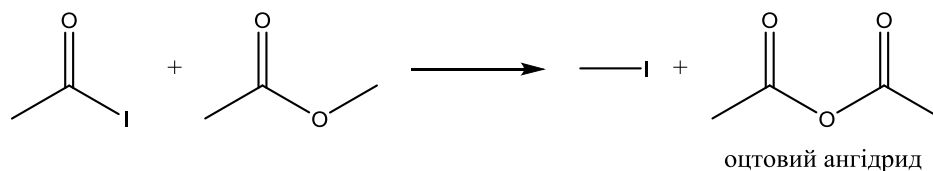
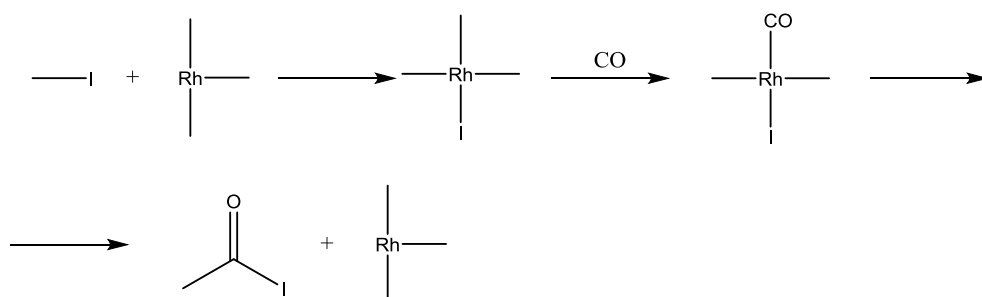
процес у США забезпечує ~ 88% виробництва оцтової кислоти і тільки ~ 10% отримують шляхом окиснення бутану.

У Європі співвідношення дещо інші. Порядка 28% оцтової кислоти отримують з оцтового альдегіду, 15% окисненням легких фракцій нафти, а решту карбонілюванням метанолу.

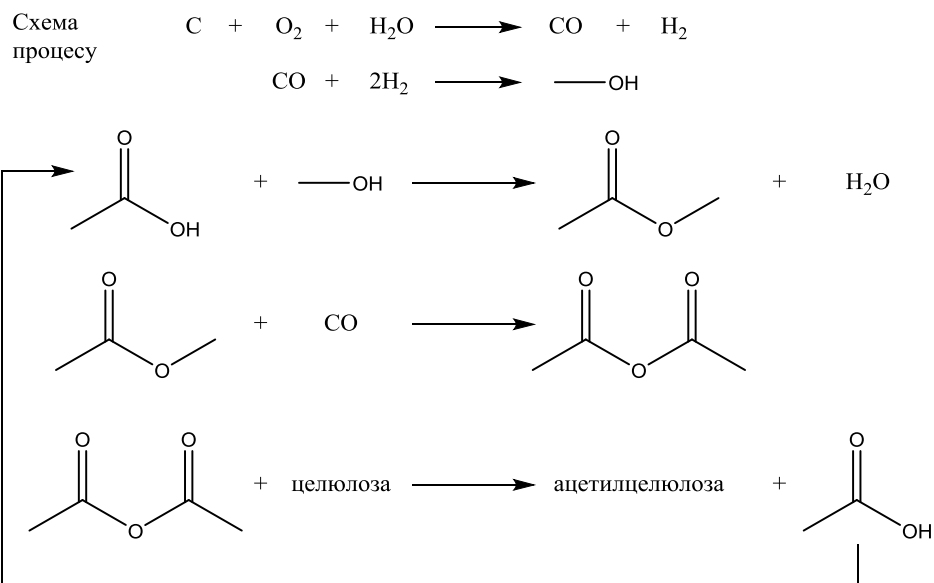
Родієвий каталізатор в присутності йоду також дозволяє отримати оцтовий ангідрид шляхом карбонілювання метилацетату.

Таким чином в цьому процесі усі компоненти є продуктами каталітичного перетворення метану.

Запропонований механізм:



Процес Eastman, реалізований у США, базується на синтез-газі, отриманому з вугілля і розташовується поблизу вугільних шахт у штаті Теннессі.



Оцтовий ангідрид переважно застосовується для ацилювання целюлози. В ході процесу утворюється оцтова кислота, яка є сировиною для виробництва ангідриду. Це унікальний приклад в сучасній історії заміщення процесом на основі вугілля процесу на основі нафти.

Металол може бути каталітично перетворений на суміш олефінів, ароматики та аліфатики і, таким чином, замінити steam cracking нафти.

У процесі компанії Mobile метанол пропускають над кислотним каталізатором, наприклад HZSN-5 (кислотна форма) при 380 °С. Цей каталізатор має переваги, оскільки, дякуючи його геометрії, не утворюються конденсовані ароматичні вуглеводні, які є головним джерелом закоксовування каталізатора.

Оксигеновмісними продуктами процесу є вода та CO<sub>2</sub>, що є результатом екзотермічного характеру перетворень. На першій стадії в присутності каталізатора дегідратації утворюється диметилловий етер.



Рівноважна суміш метанолу та продуктів реакції спрямовується в другий реактор, який містить нерухомий шар цеолітів. На цеолітах відбувається розщеплення диметилового етеру і утворення радикалів (CH<sub>2</sub>), рекомбінація яких призводить до утворення алкенів та ароматичних вуглеводнів C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>. Більший розмір не утворюється з огляду на величину пор каталізатора. Суміш продуктів має високе октанове число.

Типовий склад продуктів такий:

Таблиця 8.1.

$t$ реакції, °C	370	538
C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> аліфатика	29%	61%
C <sub>5</sub> + аліфатика	34%	3%
Бензен	1%	
Толуен	<5%	-
Ксилени	12%	
C <sub>9</sub> Ароматика	12%	36%
C <sub>10</sub> Ароматика	7%	
Загальна ароматика	37%	36%

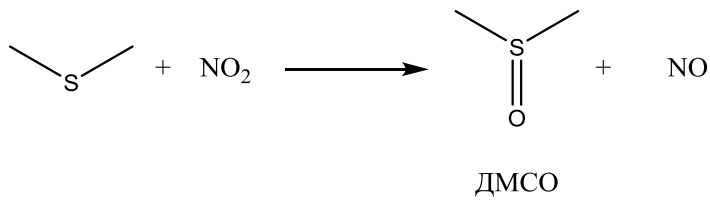
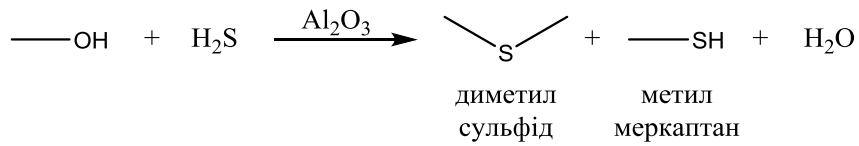
Доцільність процесу сильно залежить від цін на нафту. Для синтетичних цілей реакційна суміш містить замало бензену і потребує модифікацій, які в свою чергу потребують капіталовкладень.

Модифікація каталізатора дозволяє також отримувати олефіни: етен та пропен (МТО – процес).

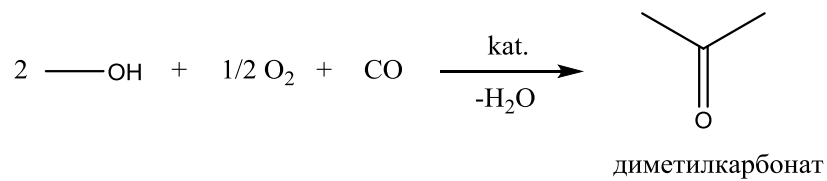
Такий процес при температурах < 500 °C дозволяє отримувати Етилен/пропіленову суміш у такому ж співвідношенні до вихідної сировини, що і термічний крекінг легких фракцій нафти, який потребує T ~ 850 : 900 °C. Щоправда, баланс стосується карбону, оскільки побічним продуктом процесу МТО є вода (>50% кінцевого продукту).

Окрім цеолітів, каталізатором усього процесу також є SAPO (Silicomaluminophosphate).

Диметилсульфід, Диметилсульфоксид



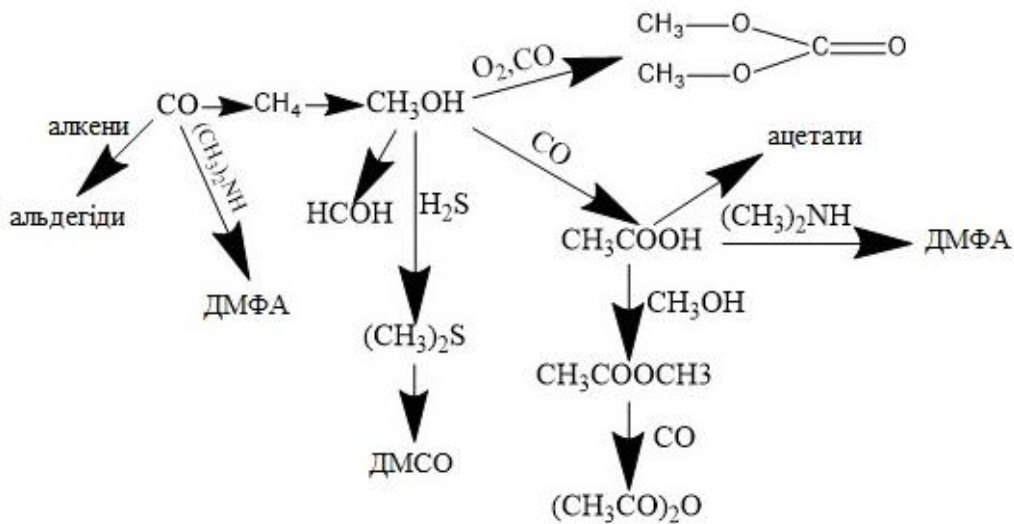
### Диметилкарбонат



Каталізатор – оксид міді + сокаталізатор (піридин)

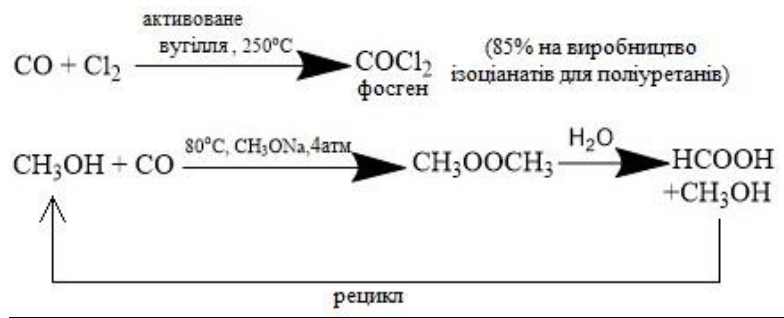
Конверсія 30-35%, вихід 100% за метанолом, 90-95% за СО.

Також метанол є алкілюючим агентом в реакціях естерифікації, що можна зобразити схемою:



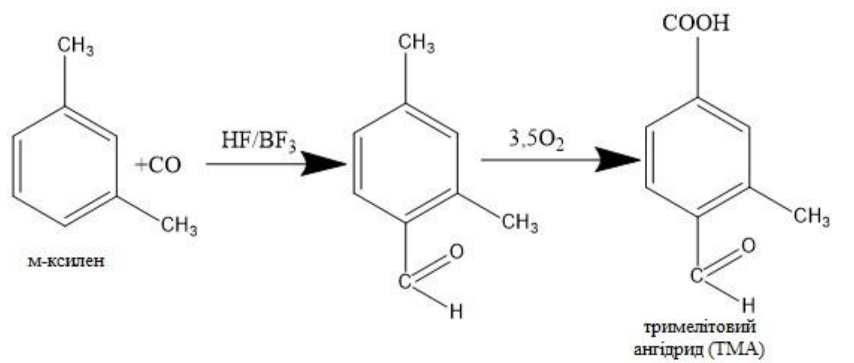
### Інші процесиз використанням монооксиду карбону

#### Мурашина кислота

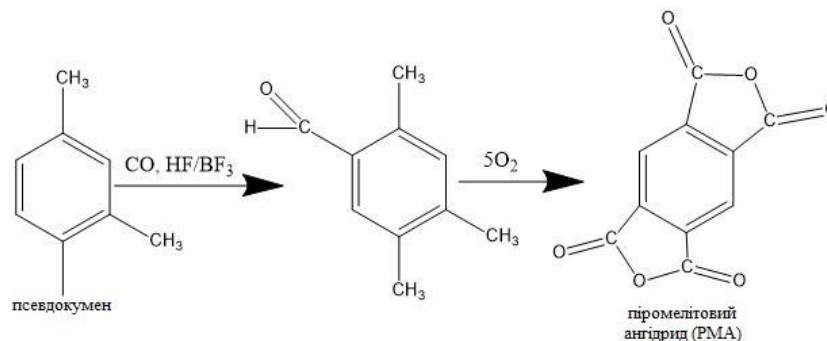


Це 60% виробництва HCOOH

### Карбонілювання ароматики



Або

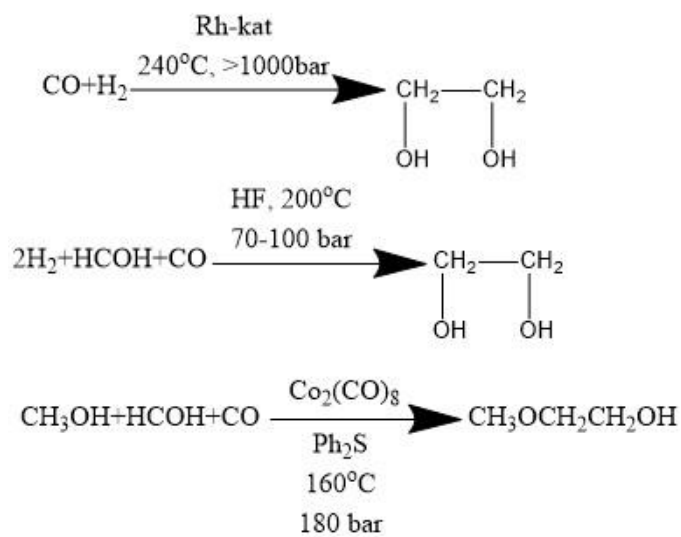


### Карбонілювання спиртів

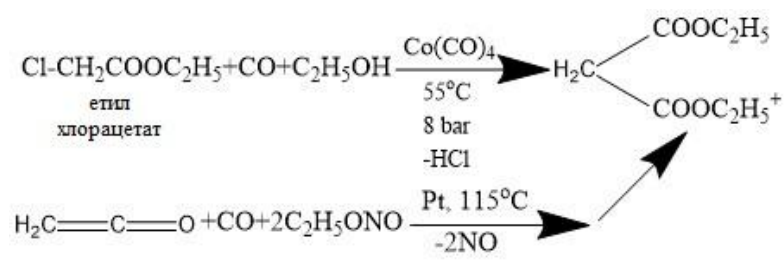


### Синтез етиленгліколя та етерів

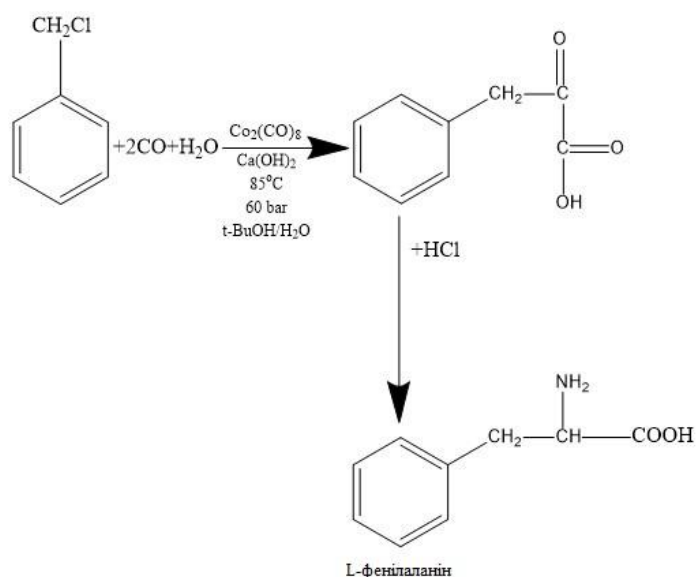




### Синтез малонового естеру (Японія)



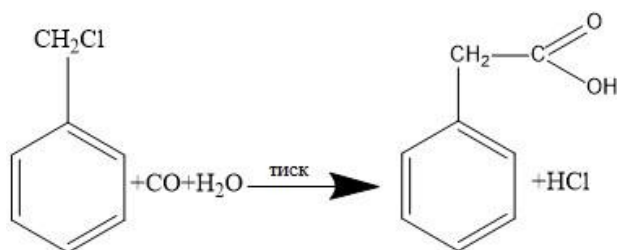
### Карбонілювання бензилхлориду



Окрім типового каталізатора карбонілювання має місце міжфазний каталіз. Якщо реакційна суміш двофазна:

Водна фаза – 40% розчин NaOH

Органічна фаза – четвертинна амонійна сіль та октакарбоніл кобальту, то продукт – фенілоцтова кислота.



Четвертинна амонійна сіль є переносником іону [Co(CO)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> з водної фази в органічну.

### **GTL (gas-to-liquid technology)**

Це доповнення синтезу Фішера-Тропша. Розробка Sasol, Exxon Mobile, Conoco, Shell. Каталізатор – оксиди заліза. Продукт може бути суміш вуглеводнів або диметилловий етер, який за теплотворними характеристиками та поведінкою в двигуні внутрішнього згоряння подібний до дизельного пального. Основою є реактор зі зрідженим шаром каталізатора або з фіксованим шаром каталізатора.

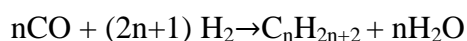
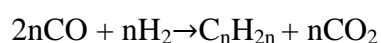
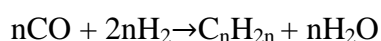
В разі використання як сировини для синтезу Фішера-Тропша природного газу утворюється синтез-газ, багатий гідрогеном і GTL-технологія дає більше алкенів.

Для підвищення виходу продуктів з більшою молекулярною масою запропоновано рутенієкий каталізатор.

Реактор з фіксованим шаром каталізатора оперує з меншими температурами з огляду на необхідність регулювання тепловідведення в умовах екзотермічного процесу. Тому при використанні реактора зі зрідженим шаром каталізатора в умовах вищих температур (~325°C проти 220 °C) суттєво більший вихід бензинової фракції C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub> (до 40% проти 18%).

Натомість на фіксованому шарі каталізатора утворюється до 20% фракції C<sub>24</sub>-C<sub>35</sub> (проти 4%) і до 25% фракції C<sub>35+</sub>

Схеми перетворень можна записати як:



### **Каталітичний синтез метанолу з оксиду вуглецю і гідрогену**

Метанол (метиловий спирт)  $\text{CH}_3\text{OH}$  - це безбарвна рідина з температурою кипіння  $64,65^\circ\text{C}$ , температурою кристалізації  $-97,9^\circ\text{C}$  і густиною  $0,792\text{т/м}^3$ . Критична температура метанолу дорівнює  $239,65^\circ\text{C}$ . Метанол змішується у будь-яких пропорціях з водою, спиртами, бензолом, ацетоном та іншими органічними розчинниками, утворюючи з деякими з них азеотропні суміші. Нерозчинний в аліфатичних вуглеводнях. У водних розчинах утворює евтектику, яка містить  $93,3\%$  (мол.) метанолу. Добре розчиняє багато газів, у тому числі оксиди карбону, ацетилен, етилен і метан, внаслідок чого використовується в техніці для абсорбції домішок з технологічних газів. У твердому стані існує у двох кристалічних формах, які переходять одна в іншу при  $-115,75^\circ\text{C}$ . Пари сухого метанолу утворюють з повітрям вибухові суміші з межами вибуховості: нижньою  $6,0\%$  (об.) і верхньою  $34,7\%$  (об.). Метанол токсичний, викликає отруєння через органи дихання, шкіру і при прийомі всередину, діючи на нервову і судинну системи. ГДК становить  $5\text{мг/м}^3$ . Прийом всередину  $5-10$  мл приводить до важкого отруєння, доза  $30$  мл і більше може бути смертельною.

Метанол - сировина для багатьох виробництв органічного синтезу. Основна кількість його витрачається на отримання формальдегіду. Він служить проміжним продуктом в синтезі складних ефірів органічних і неорганічних речовин (метилтерефталату, метилметакрилату, диметилсульфату, пентаеритриту). Його застосовують як метилюючий агент для отримання метиламіну і диметиланіліну, карбофосу, хлорофосу та інших продуктів. Метанол використовують також як розчинник і екстрагент, в енергетичних цілях як компонент моторних палив і для синтезу метил-трет-бутилового ефіру - високооктанової добавки до палива. Останнім часом намітилися нові перспективні напрямки використання метанолу, такі як виробництво оцтової кислоти, очищення стічних вод, виробництво синтетичного протеїну, конверсія у вуглеводні з метою отримання палива. У табл. 1 представлена структура споживання метанолу за основними напрямками.

Структура споживання метанолу, %

Таблиця 8.2.

Сфера застосування	%
Виробництво формальдегіду	42,4
Виробництво СК	-
Виробництво метилтерефталату	4,3

Виробництво оцтової кислоти	6,0
Компонент моторного палива	6,3
Процеси метилювання	10,7
Інші напрямки використання	30,3

Таблиця 8.3. Структура сировини у виробництві метанолу, %.

Сировина	%.
Природний газ	73,8
Нафта і нафтопродукти	24,4
Відходи інших виробництв	-
Кам'яне вугілля	1,8

При сучасній тенденції зростання цін на нафту і нафтопродукти перспективи має переробка кам'яного вугілля. Так, наприклад, за технологічною схемою «Мобіль» здійснюється наступний цикл:  
*вугілля* → *газифікація* → *метанол* → *синтетичний бензин*.  
 Процес протікає в дві стадії: дегідратація метанолу до диметилового ефіру і, далі, до алкену:



Для наступних перетворень алкенів в парафіни, циклопарафіни і ароматичні вуглеводні, в якості каталізаторів використовуються синтетичні цеоліти.

Численні технологічні схеми виробництва метанолу включають три обов'язкових стадії:

-очищення синтез-газу від сірчистих сполук, карбонілів заліза і частинок компресорної оливи.

-власне синтез;

-очищення і ректифікація метанолу-сирцю.

В іншому технологічній схемі різняться апаратурним оформленням і параметрами процесу. Всі вони можуть бути розділені на три групи.

1. Синтез при високому тиску проводиться на цинк-хромових каталізаторах при температурі 370-420 ° С і тиску 20-35 МПа. В даний час цей процес застарів і витісняється

синтезом при низькому тиску.

2. Синтез при низькому тиску проводиться на цинк-мідь-алюмінієвих або цинк-мідь-хромових каталізаторах при температурі 250-300 ° С і тиску 5-10 МПа. Використання в цьому методі низькотемпературних каталізаторів, активних при більш низькому тиску, дозволяє знизити енерговитрати на стиснення газу і зменшити ступінь рециркуляції сировини, що не прореагувала, тобто збільшити ступінь його конверсії. Однак, у цьому методі потрібне особливо тонке очищення вихідного газу від сполук, що отруюють каталізатор.

3. Синтез у трифазній системі «газ - рідина - твердий каталізатор», що проводиться в суспензії з тонкодисперсного каталізатора та інертної рідини, через яку барботують синтез-газ. Цей процес відрізняється від перших двох, які проводяться в двофазній системі «газ - твердий каталізатор». У трифазній системі може бути забезпечений сприятливий стан рівноваги системи, що дозволяє підвищити рівноважну концентрацію метанолу в реакційній суміші до 15% замість 5% при використанні двофазних систем, довівши ступінь конверсії оксиду вуглецю (II) до 35% замість 15% і ще більше зменшити рециркуляцію газу і енерговитрати.

Зростаюча потреба в метанолі викликала розробку нових перспективних методів його виробництва. Крім описаного вище трифазного синтезу до них відносяться:

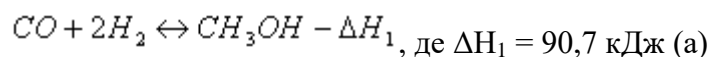
Синтез метанолу прямим окисленням метану повітрям на цинк-нікель-кадмієві каталізаторі, що дозволяє використовувати в якості сировини природний газ безпосередньо з свердловин;

Спільне виробництво з синтез-газу метанолу і спиртів у вигляді так званої «спиртової композиції», яка використовується як добавка до моторного палива;

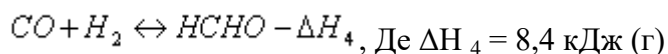
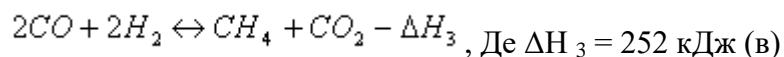
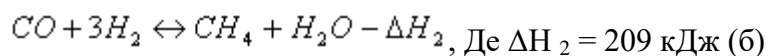
Спільне виробництво метанолу та аміаку на основі конвертованого газу за маловідходними енерготехнологічними схемами, які забезпечують раціональне і комплексне використання сировини.

Незважаючи на те, що частка метанолу використовуваного на виробництво моторного палива в даний час ще невелика (див. табл. 2), використання його для паливно-енергетичних цілей стало вельми перспективним. Це обумовлено можливістю отримання метанолу з будь-якої вуглевмісної сировини і його необмежені запаси, що дозволяє використовувати метанол як напівпродукт у виробництві синтетичного моторного палива.

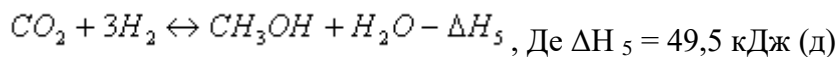
Реакція синтезу метанолу з синтез-газу - це гетерогенно-каталітична оборотна екзотермічна реакція, що протікає згідно стехіометричному рівнянню:



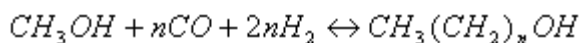
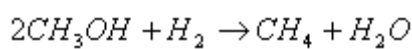
Тепловий ефект реакції зростає з підвищенням температури і тиску та для умов синтезу становить 110,8 кДж. Паралельно основній протікають і побічні реакції:



а також продукційна реакція утворення метанолу з діоксиду вуглецю, що міститься в синтез-газі:



Крім цього, метанол, що утворився, може піддаватися вторинним перетворенням за реакціями:



Реакції (а-д) протікають з виділенням тепла і зменшенням об'єму, але різняться величиною теплового ефекту і ступенем конверсії. Тому, хоча для всіх цих реакцій ступінь перетворення зростає із збільшенням тиску і зниженням температури, але найбільшою мірою підвищення тиску впливає на рівновагу основної реакції синтезу (а), для якої ступінь конверсії максимальний і становить 3:1. У той же час, зниження температури нижче деякої межі недоцільно, тому що при низьких температурах швидкість процесу синтезу настільки мала, що не існує каталізатора, який в цих умовах міг би істотно прискорити досягнення високого ступеня перетворення сировини.

Внаслідок суперечливого впливу температури на швидкість процесу та рівноважну ступінь перетворення, вихід метанолу за один прохід реакційної суміші через реактор не перевищує 20%, що робить необхідною організацію циркуляційної технологічної схеми синтезу. Температура процесу залежить головним чином від активності застосовуваного каталізатора і варіюється в межах від 250 до 420 ° С. Відповідно до температурних режимів роботи каталізатори синтезу метанолу поділяються на високотемпературні та низькотемпературні. Високотемпературні каталізатори, одержувані методом

співосадження оксидів цинку і хрому, наприклад, каталізатори, що містить  $ZnO/ZnCr_2O_4$ , термостійкі, малочутливі до каталітичних отрут, причому отруюються оборотно, мають високу селективність, але активні тільки при високих температурах ( $370\div-420^\circ C$ ) і тисках (20-35 МПа). Низькотемпературні каталізатори, наприклад, цинк-мідь-алюмінієвий складу  $ZnO/CuO/Al_2O_3$  або цинк-мідь-хромовий складу  $ZnO/CuO/Cr_2O_3$ , менш термостійкі, необоротно отруюються каталітичними отрутами, але проявляють високу активність при відносно низьких температурах ( $250 - 300^\circ C$ ) і тисках (5-10 МПа), що більш економічно. Обидва типи каталізаторів проявляють свою активність і селективність у вузькому інтервалі температур  $20-30^\circ C$ . Виходячи з температурного режиму роботи каталізаторів вибирається тиск синтезу, який тим більше, чим вище температура синтезу.

Склад вихідної газової суміші робить істотний вплив як на ступінь перетворення оксидів вуглецю, так і на рівноважну концентрацію метанолу в продуктах синтезу. Зі збільшенням об'ємної частки  $H_2$  ступінь перетворення оксидів вуглецю зростає, причому оксиду вуглецю (IV) більш інтенсивно. Оптимальний склад газової суміші відповідає відношенню  $H_2:CO = 5:1$ . Рівноважна концентрація метанолу в продуктах реакції проходить через максимум, який відповідає стехіометричному відношенню  $H_2:CB$  в вихідної газової суміші. Швидкість утворення метанолу є функцією багатьох змінних.

## СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Harold A. Wittcoff, Brian G. Reuben, Jeffrey S. Plotkin, Industrial Organic Chemicals, 3th Edn., Wiley, 2013.
2. K. Weissermel and H. J. Arpe, Industrial Organic Chemistry, 4th ed. VCH, Frankfurt 2003
3. Organic Chemical Principles and Industrial Practice M. M. Green, Harold A. Wittcoff, VCH Wiley, Weinheim, Germany, 2003.
4. Братичак М.М. Основи промислової нафтохімії. – Львів: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2008. – 604 с.
5. Green Chemistry and Catalysis/ Roger Arthur Sheldon, Isabel Arends, and Ulf Hanefeld – WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2007.
6. Speight, J. G. Chemical and process design handbook McGraw-Hill, New York. 2002.