

УДК 541.128.12:546.97

ОКСО-ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ ЭТИЛЕНА (ОБЗОР)

© 2017 г. Д. Н. Горбунов^{1, *}, М. В. Теренина¹, Ю. С. Кардашева¹,
А. Л. Максимов², Э. А. Караханов¹

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

²Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

*E-mail: suskab_91@mail.ru

Поступила в редакцию 31.10.2017 г.

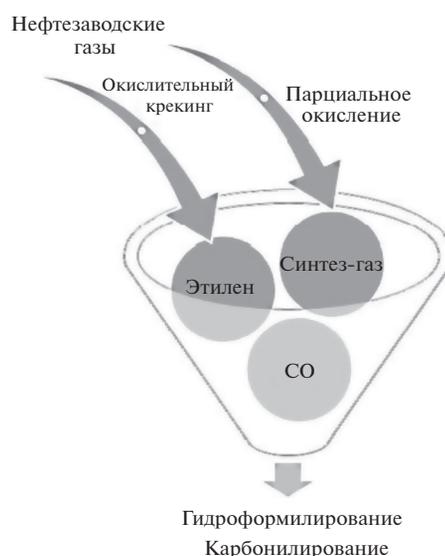
В обзоре описаны способы переработки этилена в ценные кислородсодержащие продукты – пропаналь, пропанол, пропионовую кислоту, алкилпропионаты. Рассмотрены такие процессы, как гидроформилирование и карбонилирование этилена; обозначен современный уровень развития технологий, а также перспективные направления научных исследований. Обозначена роль оксо-процессов как способа глубокой переработки нефтезаводских газов в ценные продукты нефтехимического синтеза.

Ключевые слова: оксо-синтез, гидроформилирование, карбонилирование, нефтезаводские газы, этилен, катализ.

DOI: 10.7868/S0028242117060223

Этилен – простейший представитель олефинов – один из побочных продуктов процесса каталитического крекинга. Его содержание в нефтезаводском “сухом газе” (refinery off-gases) может достигать 20% по массе, в зависимости от типа установки каталитического крекинга и параметров проводимого на ней процесса [1–5]. Этилен может быть выделен и эффективно использован, особенно с учетом постоянно растущего спроса на него в качестве сырья в производстве органических продуктов. За последние 30 лет в мире осуществлены процессы, позволяющие проводить выделение, либо концентрирование этилена с целью его дальнейшей переработки. Большинство из этих методов основано на низкотемпературном разделении [6–8], однако, предложены альтернативные методы, например, адсорбционные [9, 10], мембранного выделения [11–13] и с использованием металлокомплексов [14, 15]. Помимо этого, созданы способы переработки углеводородных газов в газовые смеси, содержащие этилен и синтез-газ – процессы парциального окисления и оксикрекинга [16–20]. Анализ текущей ситуации показал, что “сухой газ”, поступающий с установок каталитического крекинга, сжигается и используется в качестве топлива [9, 21]. Решение проблем выделения и концентрирования

этилена из газовых смесей, а также его дальнейшей переработки, позволит расширить сырьевую базу для нефтехимии и реализовать производство таких ценных и востребованных соединений, как пропаналь, пропанол, пропионовая кислота и алкилпропионаты, и, таким образом, увеличить глубину переработки углеводородного сырья. На рисунке и схеме отражены способы превращения этилена в указанные продукты в процессах гидроформилирования и карбонилирования:



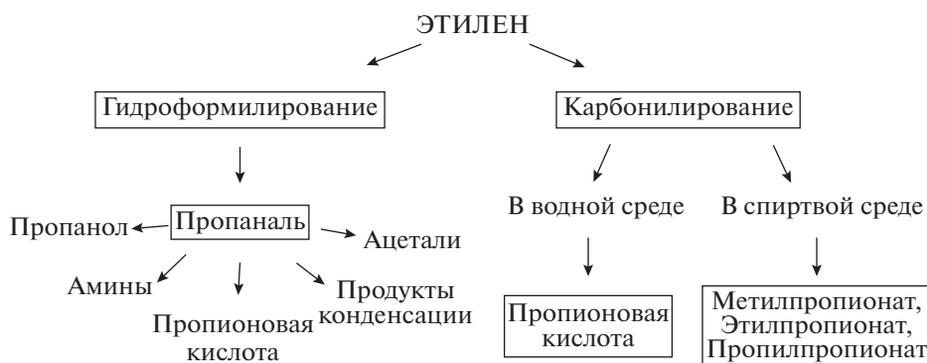


Схема. Способы переработки этилена в кислородсодержащие продукты.

В обзоре рассмотрены процессы гидроформилирования и карбонилирования, как перспективные способы превращения этилена в ценные нефтехимические продукты.

Карбонилирование этилена

В реакциях карбонилирования в зависимости от выбора донора водорода (отличного от молекулярного водорода), возможно осуществление превращений этилена в пропионовую кислоту и сложные эфиры пропионовой кислоты:



Гидрокарбокислирование



Гидроалкокислирование

По состоянию на 2002 г. единственным промышленным способом получения пропионовой кислоты карбонилированием этилена был процесс BASF, разработанный Реппе в 1940-х гг. В 1943 г. была обнаружена каталитическая активность хлорида никеля в реакции карбонилирования этилена [19], однако, в промышленном процессе в качестве каталитического прекурсора используется карбонил никеля $\text{Ni}(\text{CO})_4$, активная форма катализатора – никелевый гидридный комплекс [20, 21], образование которого возможно

вследствие протекающей параллельно реакции водяного сдвига. Процесс BASF требует жестких условий проведения (давление монооксида углерода 10–30 МПа, температура 250–320°C), однако, он характеризуется как процесс, требующий относительно дешевого сырья, протекающий с высокой конверсией исходных реагентов и высоким выходом пропионовой кислоты, при этом технология процесса довольно проста. В работе [22] показано, что при использовании пропионовой кислоты в качестве реакционной среды карбонилирование этилена приводит к образованию пропионового ангидрида.

Комплексы других переходных металлов также обладают активностью в реакциях гидрокарбокислирования и гидроалкокислирования, причем с использованием комплексов драгоценных металлов (Pd, Pt, Rh) реакции протекают в значительно более мягких условиях (табл. 1).

Возможность проведения процессов в более мягких условиях привлекательна с точки зрения снижения капитальных затрат на строительство производственных установок, также с точки зрения безопасности и экологичности процессов. В 1990 г. компанией Mitsubishi Rayon разработан процесс производства метилметакрилата (Alpha MMA), включающий стадию гидрометокислирования этилена на палладиевом катализаторе с использованием метилсульфоновой кислоты в качестве промотора [23, 24]:

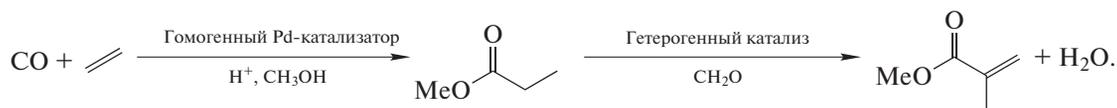


Таблица 1. Сравнение параметров реакций карбонилирования с использованием различных катализаторов

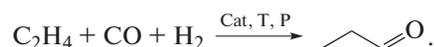
| Катализатор | $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ | $\text{Ni}(\text{CO})_4$ | PdX_2L_2 | $\text{Pt}_2\text{X}_2\text{L}_2 + \text{SnX}_2$ | RhX_3 |
|-----------------|----------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------------------------------|----------------|
| Температура, °C | 150–200 | 200–320 | 70–120 | 80–100 | 100–130 |
| Давление, МПа | 130–200 | 150–300 | 1–150 | 1–200 | 1–100 |

Первая установка мощностью 120 килотонн/год была запущена в 2008 г. в Сингапуре, запуск второй установки (Саудовская Аравия, 250 килотонн/год) был запланирован на 2017 г.

Гомогенные каталитические системы, содержащие комплексы палладия с фосфиновыми лигандами и сильные кислоты-промоторы, являются наиболее подходящими для использования в алкоксикарбонилировании олефинов, вследствие их высокой каталитической активности при проведении реакции в мягких условиях. Однако, выбор фосфинового лиганда оказывает влияние на селективность реакции по эфиру либо по поликетону [25]. Для процесса Alpha MMA был разработан лиганд 1,2-бис(ди-*трет*-бутилметилфосфин)бензол [26], с применением которого достигается селективность реакции по метилпропионату (>99.9%) при очень высокой скорости протекания реакции; катализатор обладает значительной стабильностью в реакционной среде. Современные научные исследования каталитических превращений этилена в кислородсодержащие продукты направлены на поиск оптимальных условий проведения реакций, а также на создание новых эффективных каталитических систем, обладающих, в первую очередь, высокой активностью и стабильностью в реакционных средах, а также позволяющих решить характерные проблемы для катализа, такие как отделение катализаторов от продуктов реакции с целью их многократного использования. В работе [27] предложен способ модификации Alpha MMA процесса – впервые показана возможность проведения гидрометоксилирования этилена с применением катализаторов, полученных путем закрепления ионных жидкостей, содержащих растворенные палладиевые комплексы и фосфиновый лиганд, на силикагелевом носителе, что позволяет эффективно отделять каталитическую систему от продукта реакции – метилпропионата – и многократно ее использовать. Существует ряд работ, в которых также рассмотрены новые лиганды для процесса [28], новые способы реализации процесса [29] и варианты закрепления палладиевых и платиновых комплексов на различных носителях [30, 31]. Стоит отметить, что изучается возможность применения более дешевых катализаторов, в частности, значительное внимание уделяется рассмотрению соединений молибдена в качестве катализаторов карбонилирования этилена [32–34]. В заключение стоит сказать, что процессы карбонилирования двойных связей в различных средах в настоящее время достаточно подробно изучены [33, 35], и основное внимание уделяется разработке высокоэффективных каталитических систем для решения частных синтетических задач [36–38].

Гидроформилирование этилена

Гидроформилирование олефинов – одна из наиболее хорошо изученных каталитических реакций. На основе гидроформилирования реализованы крупнейшие в мире каталитические процессы, использующие гомогенный катализ, и суммарный выпуск продукции оксо-синтеза превышает 10 млн т в год [39]. Гидроформилирование этилена – компонента нефтезаводских газов – позволяет получать *n*-пропаналь – важный продукт нефтехимического синтеза:



Пропаналь, вследствие высокой реакционной способности карбонильной группы, может быть переработан в *n*-пропанол, пропионовую кислоту, амины, ацетали, в производные продуктов альдольной конденсации. Несмотря на то, что на настоящий момент доля мощностей установок по этилену составляет лишь 2% от общемирового объема производств оксо-продуктов [22], многие крупные нефтяные и нефтехимические компании, имеющие установки каткрекинга, заинтересованы в освоении технологий переработки этилена, в том числе, и с использованием оксо-процессов. Компанией “Роснефть” в 2015 г. запатентован способ непрерывного гидроформилирования олефинов $\text{C}_2\text{--C}_8$ [40] с применением наночастиц оксидного отделения тяжелых продуктов (кубового остатка) от рециркулирующего катализаторного раствора, содержащего родиевый комплекс с фосфитным лигандом. Предлагаемый способ позволяет снизить потери каталитически активного родиевого комплекса и фосфорорганического лиганда при отводе тяжелых продуктов конденсации альдегидов. Помимо этого, разработаны и запатентованы новые фосфорсодержащие лиганды и способы получения альдегидов с использованием этих лигандов [41, 42].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На настоящий момент мировой наукой и индустрией накоплен значительный опыт в области переработки олефинов, в том числе этилена, в ценные кислородсодержащие продукты. Внедрение процессов выделения этилена из попутных нефтезаводских газов и процессов переработки газов в этилен, монооксид углерода и водород с дальнейшим интегрированием процессов с оксо-процессами позволит найти квалифицированное применение попутным нефтезаводским газам, увеличить ассортимент выпускаемой заводами продукции, расширить сырьевую базу для процессов нефтехимии и повысить предложение на рынке кислородсодержащих нефтехимических продуктов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение о предостав-

лении субсидии № 14.607.21.0171, идентификатор RFMEFI60717X0171.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stiglmayr U.* Introduction to refinery off-gas upgrading. Conference "Olefin Academy". Munich. 2012. P. 917.
2. *Melero J.A., Iglesias J., Garcia A.* // *Energy Environ. Sci.* 2012. V. 5. P. 7393.
3. *Luo X.B., Wang M.H., Li X.G., Li Y., Chen C., Sui H.* // *Fuel.* 2015. V. 158. P. 424.
4. *Li X.G., Li Y., Zhang L.H., Li H.* // *Chem. Eng. Res. Des.* 2016. V. 109. P. 258.
5. *Wang D.L., Feng X.* // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2013. V. 38. P. 12968.
6. Product & process design principles: synthesis, analysis and evaluation. // Ed.: Seider W.D., Seader J.D., Lewin D.R. Hoboken, New Jersey, USA: John Wiley & Sons, 2009.
7. *Peramanu S., Cox B.G., Pruden B.B.* // *Int. J. Hydrogen Energy.* 1999. V. 24. P. 405.
8. *Gerhartz W.* Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. V. A10, VCH, Weinheim, 1991. P. 117.
9. *Чурилин А.С., Зеленцова Н.И.* // *Эксп. Нефть Газ.* 2013. № 1. P. 49.
10. *Hoffmann K., Kaufmann D.* // *Chemicalnews.* 2012. P. 14.
11. *Schiewe B., Staudt-Bickel C., Vuin A., Wegner G.* // *ChemPhysChem.* 2001. V. 2. P. 211.
12. *Fernandez E., Medrano J.A., Melendez J., Parco M., Viviente J.L., Annaland M.V.S., Gallucci F., Tanaka D.A.P.* // *Chem. Eng. J.* 2016. V. 305. P. 182.
13. *Chen W.H., Lin C.H., Lin Y.L., Tsai C.W., Chein R.Y., Yu C.T.* // *Chem. Eng. J.* 2016. V. 305. P. 156.
14. *Aldoshin M., Arutyunov V.S., Savchenko V.I., Sedov I.V., Makaryan I.A.* // *Her. Russ. Acad. Sci.* 2016. V. 86. P. 329.
15. *Arutyunov V.S., Savchenko V.I., Sedov I.V., Nikitin A.V., Fokin I.G., Makaryan I.A., Berzigiyarov P.K., Aldoshin S.M.* // *Pure Appl. Chem.* 2017. V. 89. P. 1033.
16. *Арутюнов В.С., Савченко В.И., Седов И.В., Макарян И.А., Шмелев В.М., Алдошин С.М.* // *НефтеГазХимия.* 2014. № 4. С. 19.
17. *Arutyunov V.S., Savchenko V.I., Sedov, I.V., Nikitin A.V., Magomedov R.N., Proshina A.Yu.* // *Russ. Chem. Rev.* 2017. V. 86. P. 47.
18. *Wang D.L., Feng X.* // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2013. V. 38. P. 12968.
19. *Kudo K., Shibata T., Kashimura T., Mori S., Sugita N.* // *Chem. Lett.* 1987. P. 577.
20. *Amer I., Alper H.* // *J. Org. Chem.* 1988. V. 53. P. 5147.
21. *Moser W.R., Wang A.W., Kildahl N.K.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1988. V. 110. P. 2816.
22. *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* // Ed.: Cornils B., Herrmann W.A. Wiley-VCH. 2002. V. 1. P. 142.
23. *Sievers C., Jimenez O., Knapp R., Lin X., Muller T. E., Turler A., Wierczinski B., Lercher J.A.* // *J. Mol. Catal. A.* 2008. V. 279. P. 187.
24. *Tullo A.H.* // *Chem. Eng. News.* 2009. V. 87. P. 22.
25. *Clegg W., Elsegood M.R.J., Eastham G.R., Tooze R.P., Wang X.L., Whiston K.* // *Chem. Commun.* 1999. P. 1877.
26. *Moulton C.J., Shaw B.L.* // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976. P. 365.
27. *Khokarale S.G., Garcia-Suarez E.J., Fehrmann R., Riisager A.* // *Chem. Cat. Chem.* 2017. V. 9. № 10. P. 1824.
28. *Bianchini C., Meli A., Oberhauser W., Parisel S.* // *Organomet.* 2005. V. 24. P. 1018.
29. *García-Suárez E.J., Khokarale S.G., van Buu O.N., Fehrmann R., Riisager A.* // *Green Chem.* 2014. V. 16. P. 161.
30. *Lapidus A.L., Pirozhkov S.D., Sharipova A.R., Detyuk A.N., Dmitriev R.V., Minachev K.M.* // *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* 1978. V. 27. P. 2351.
31. *Lapidus A.L., Pirozhkov S.D., Vellekov A., Garanin V.I., Slyunyaev P.I., Minachev K.M.* // *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* 1983. V. 32. P. 119.
32. *Zoeller J.R., Blakely E.M., Moncier R.M., Dickson T.J.* // *Catal. Today* 1997. V. 36. P. 227.
33. *Yang C. C., Kilos B.A., Barton D.G., Weitz E., Notestein J.M.* // *J. Catal.* 2014. V. 319. P. 211.
34. *Yang C.C., Yacob S., Kilos B.A., Barton D.G., Weitz E., Notestein J.M.* // *J. Catal.* 2016. V. 338. P. 313.
35. *I'inich G.N., Zudin V.N., Nosov A.V., Rogov V.A., Likhobov V.A.* // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1995. V. 101. P. 221.
36. *Brennfhrer A., Neumann H., Beller M.* // *Chem. Cat. Chem.* 2009. V. 1. P. 28.
37. *Dunn E.W., Lamb J.R., LaPointe A.M., Coates G.W.* // *ACS Catal.* 2016. V. 6. P. 8219.
38. *Friis S.D., Lindhardt A.T., Skrydstrup T.* // *Acc. Chem. Res.* 2016. V. 49. P. 594.
39. *Hydroformylation: Fundamentals, Processes, and Applications in Organic Synthesis, First Edition.* // Börner A., Franke R. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. 2016. P. 1.
40. Патент RU 2585285 C1. ОАО НК "Роснефть" 27.05.2016.
41. Патент RU 2352552 C1. ООО "Объединенный центр исследований и разработок" 20.04.2009.
42. Патент RU 2354642 C2. ООО "Объединенный центр исследований и разработок" 10.05.2009.