

Л. Б. Бурханова (магистрант), О. Б. Прозорова (к.т.н., доц.),
Н. А. Лихачева (к.х.н., доц.), Э. К. Аминова (к.х.н., доц.)

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТЫ БЛОКА ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЯ ПРОИЗВОДСТВА БУТИЛОВЫХ СПИРТОВ

Уфимский государственный нефтяной технический университет, филиал в г. Салавате
453250, г. Салават, ул. Губкина, д. 22Б; e-mail:likhacheva_n@mail.ru

L. B. Burkhanova, O. B. Prozorova, N. A. Likhacheva, E. K. Aminova

IMPROVING THE EFFECTIVENESS OF HYDROFORMYLATION BLOCK FOR PRODUCTION OF BUTYL ALCOHOLS

Ufa State Petroleum Technological University, branch in Salavat,
22B, Gubkin Str., 453250, Salavat, Russia, e-mail:likhacheva_n@mail.ru

Рассматривается один из основных процессов, входящих в состав производства бутиловых спиртов – гидроформилирование. Особое внимание уделено сравнительному анализу различных катализаторов процесса. Показана целесообразность замены широко используемых в настоящее время карбонил кобальта на более эффективные родийфосфиновые комплексы, отличающиеся высокой активностью и селективностью. Применение предлагаемых катализаторов также позволит смягчить параметры процесса (понижить давление и температуру), что в свою очередь приведет к уменьшению металлоемкости конструкций.

Ключевые слова: бутиловые спирты; гидроформилирование; карбонилы кобальта; масляные альдегиды; оксосинтез; производство спиртов; пропилен; родиевый катализатор; синтез-газ; эффективность работы блока.

Бутиловый и изобутиловый спирты относятся к числу важнейших продуктов нефтехимического синтеза. Эти продукты являются сырьем для производства бутилацетата и бутилакрилата, а также используются при получении пластификаторов, присадок к горюче-смазочным материалам. Кроме того, бутанол применяют в качестве растворителя при производстве некоторых видов лакокрасочных материалов (рис. 1) ¹.

В последние годы экспорт бутиловых спиртов остается приоритетным для отечественных компаний-производителей. Дальней-

The article deals with one of the main processes that are part of the production of butyl alcohols - hydroformylation. Special attention is paid to the comparative analysis of various catalysts of the process. The expediency of replacing widely used cobalt carbonyls with more effective rhodium-phosphine complexes, characterized by high activity and selectivity, is shown. The use of the proposed catalysts will also soften the process parameters (lower pressure and temperature), which in turn will lead to a decrease in the metal content of the structures.

Key words: alcohol production; butyl alcohols; cobalt carbonyls; efficiency of the unit; hydroformylation; oil aldehydes; oxosynthesis; propylene; rhodium catalyst; synthesis gas.

ший рост объемов поставок российской продукции за рубеж и снижение интереса производителей к внутреннему рынку может привести к его дефициту в нашей стране. Поэтому поиск эффективных путей повышения выхода бутиловых спиртов в существующих производствах является актуальной задачей.

Спирты можно получить методами алюминийорганического синтеза, гидрированием эфиров кислот и др. Однако одним из важнейших процессов промышленности, с помощью которого получают широкий ассортимент нефтехимических продуктов, является оксосинтез. Он заключается в присоединении к молекуле

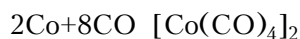
Дата поступления 12.04.19

олефина молекулы оксида углерода (IV) и молекулы водорода с образованием альдегида с числом углеродных атомов на единицу больше чем у исходного олефина.



Рис. 1. Структура потребления бутиловых спиртов в России, %.

На сегодняшний день гидроформилирование — один из ведущих процессов, входящий в состав производства бутиловых спиртов. Процесс протекает в жидкой фазе путем обработки пропилена синтез-газом при давлении 20–30 МПа и температуре 150–180 °С в присутствии карбониллов кобальта со значительным экзотермическим эффектом. По условиям технологического регламента карбонилы кобальта непрерывно извлекаются из продуктов реакции и возвращаются в синтез в прямом (кобальтизация или карбонилирование) и обратном (декобальтизация) направлениях по следующему принципу ²:



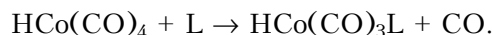
Условием успешного выделения кобальта при термической декобальтизации является резкое снижение парциального давления окиси углерода при повышении температуры. Выделенный кобальт должен быть тонкодисперсным и обладать высокой активностью.

Данный катализатор имеет ряд существенных недостатков:

- низкий выход наиболее ценных продуктов нормального строения;
- высокое давление процесса (≈ 30 МПа);
- невысокий выход целевых продуктов (80–85 %);
- значительные потери кобальта;
- большая металлоемкость процессов.

Существующие недостатки вызвали повышенный интерес исследователей к поиску аль-

тернативных более эффективных каталитических систем ³. Одним из путей решения существующей проблемы явилась идея замены одной молекулы CO на другой лиганд:



Наибольшую практическую ценность в качестве лигандов представляют фосфины, фосфиты, которые имеют вид: $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{PR}_3$, где R — бутил, фенил и другие радикалы.

Процесс гидроформилирования олефинов с использованием кобальтфосфиновых комплексов в зависимости от строения олефина осуществляется при температуре 170–200 °С и давлении 5–15 МПа ³.

Сравнительные данные основных параметров проведения процесса гидроформилирования олефинов в присутствии кобальтового $\text{HCo}(\text{CO})_4$ и кобальтфосфинового катализаторов (КФК) $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)$ приведены в табл. 1.

Как видно из таблицы, кобальтфосфиновые катализаторы имеют ряд преимуществ:

- позволяют проводить гидроформилирование в более мягких условиях ($P = 5\text{--}15$ МПа), что обеспечивает снижение металлоемкости процесса;
- приводят к высокому выходу продуктов нормального строения

Особенность катализатора заключается в том, что он, наряду с гидроформирующей, обладает еще и ярко выраженной гидрирующей функцией, что обуславливает обеспечение в конечных продуктах небольшого содержания высококипящих соединений, которые образуются в результате вторичных превращений альдегидов. Это обстоятельство позволяет осуществлять гидроформилирование олефинов и гидрирование образующихся альдегидов практически в одном реакторе (в одну стадию). Дополнительно потребуется лишь реактор догидрирования. КФК обеспечивает и несколько больший общий выход продуктов. В табл. 2 приведены основные кинетические закономерности процесса гидроформилирования в присутствии карбониллов кобальта и КФК.

Таблица 1

Сравнительные данные основных параметров проведения процесса гидроформилирования

Катализатор	Давление, МПа	Температура, °С	Соотношение продуктов нормального и изостроения	Выход продуктов, %
$\text{HCo}(\text{CO})_4$	30	130–170	3.5 (4):1	80–85
$\text{HCo}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)$	5–15	150–200	(8–10):1	85–90

**Основные кинетические закономерности процесса гидроформилирования
в присутствии карбониллов кобальта и КФК**

Катализатор	Относительная скорость реакции	Порядок реакции по		Соотношение продуктов нормального и изостроения	Степень гидрирования олефина, %
		катализатору	олефину		
$\text{HCo}(\text{CO})_4$	1	1	1	(1–4) : 1	~2
$\text{HCo}(\text{CO})_3\text{P}$ (C_4H_9)	0.005	1	1	(8–10) : 1	до 23

Термически КФК значительно более устойчив, поэтому процесс гидроформилирования олефинов проводят при 200 °С и давлении 5–15 МПа, т. е. в области, недоступной для $\text{HCo}(\text{CO})_4$.

Недостатками кобальтфосфиновых катализаторов являются:

- их высокая гидрирующая активность, которая приводит к гидрированию исходных олефинов (до 33%) – непосредственного сырья процесса;

- необходимость тщательной очистки синтез-газа (используемого в качестве сырья) от кислорода, т. к. фосфины очень легко окисляются в оксиды, которые не являются модификаторами.

По этим причинам кобальтфосфиновые катализаторы не получили широкого промышленного внедрения ^{2, 4}.

Другой каталитической системой применяемой в процессе оксосинтеза являются соединения родия, модифицированные фосфинами. Их активность в значительной мере определяется природой и количеством фосфорсодержащих лигандов. Наиболее эффективными каталитическими системами являются соединения типа $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PR}_3)_3$, где Ph – фенил.

Родиевый катализатор дает дополнительные преимущества и делает возможным проведение процесса в мягких реакционных условиях (100 °С, 1–2 МПа). Его использование позволяет достичь высоких показателей по выходу целевых альдегидов. Кроме того, в случае родиевого катализатора подавляются нежелательные реакции гидрирования ⁵.

Гидроформилирование в присутствии родиевых каталитических систем позволяет получать по большей части только продукты нормального строения. Соотношение альдегидов нормального и изостроения достигает 20 : 1. Высокий выход продуктов линейной структуры достигается при проведении процесса в присутствии стократного по отношению к родию избытка трифенилфосфина.

Особенностью технологии оксосинтеза с использованием родиевых катализаторов является жесткие требования, предъявляемые к

примесям, содержащимся в сырье – пропилене и синтез-газе. К основным ядам родиевых катализаторов относятся кислород-, хлор- и серосодержащие соединения, а также карбонилы металлов, вода, аммиак и др. ².

Компонентный состав сырья производства бутиловых спиртов ООО «Газпром Нефтехим Салават» соответствует требованиям аналитического контроля качества (табл. 3, 4) ⁶, что позволяет использовать данный катализатор.

Таблица 3

Компонентный состав синтез-газа, % об.

Наименование компонента	Содержание компонента в синтез-газе, % об.
Окись углерода	50.1
Водород	49.6
Азот	$0.1 \cdot 10^{-6}$
Метан	$0.1 \cdot 10^{-6}$
Диоксид углерода	$0.1 \cdot 10^{-6}$
Сера	$0.1 \cdot 10^{-6}$

Таблица 4

Компонентный состав пропан-пропиленовой фракции, % об.

Наименование компонента	Содержание компонента в ППФ, % об.
Пропилен	99.9
Пропан	0.1
Этилен	$500 \cdot 10^{-6}$
Бутены	$500 \cdot 10^{-6}$
Пропадиен	$10 \cdot 10^{-6}$
Пропин	$10 \cdot 10^{-6}$
Сера	$1 \cdot 10^{-6}$
Кислород	$1 \cdot 10^{-6}$
Хлор	не обнаруживается

Очевидным недостатком родиевых катализаторов является дефицитность родия и его высокая стоимость.

Сравнительные показатели катализаторов процесса гидроформилирования на кобальтовых и родиевых катализаторах приведены в табл. 5.

Таким образом, учитывая все достоинства и недостатки исследуемых катализаторов, можно сделать вывод, что наиболее подходящей ката-

**Сравнительные показатели процесса гидроформилирования
на кобальтовых и родиевых катализаторах**

Показатели	Катализаторы		
	HC _o (CO) ₄	HC _o (CO)PPh	HRhCO(PPh) ₃
Температура, °С	130–170	160–200	90–120
Давление, МПа	25–30	5–15	1.0–2.5
Доля металла (в расчете на олефин), %	0.1–0.2	0.5–1	10 ⁻² –10 ⁻³
Соотношение продуктов н/изо	(3–4): 1	(8–10):1	(15–20): 1
Состав продуктов, %:	альдегиды	80	–
	спирты	10	85
	парафины	1	10
	другие продукты	9	5

литической системой процесса гидроформилирования является родиевый катализатор, его основные технологические преимущества:

- проведение процесса при относительно низких давлениях (1.0–2.5 МПа) и температурах (90–110 °С);
- независимость скорости гидроформилирования от строения олефинов;
- высокие выходы продуктов нормального строения;
- высокая селективность процесса;

- малая металлоемкость;
- значительно большая активность карбонил родия, позволяющая осуществить процесс при значительно низких концентрациях дорогостоящего металла;
- длительный срок службы катализатора (2–3 года), и возможность регенерации родия.

Исходя из выше изложенного, можно рассматривать процесс гидроформилирования на родиевом катализаторе как перспективное направление развития технического оксосинтеза.

Литература

1. [Электронный ресурс]: Режим доступа: http://advis.ru/php/view_news/ / Российский рынок бутанола.
2. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч. 2 / под ред. Столярова В.А. – СПб.: Научное издательство ММИ, 2003. – 482 с.
3. Костин А.М., Корнеева Г.А. Технологическая установка получения альдегидов, преимущественно из бутенов или пропилена, с применением родиевых катализаторов. – М.: Патент, 2008. – 368 с.
4. Томас Ч. Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы. – М.: Мир, 1973. – 372 с.
5. Карбонилирование ненасыщенных углеводородов / под ред. Рудковского Н.М. Карбонилирование ненасыщенных углеводородов. – Л.: Химия, 1968. – 320 с.
6. Технологический регламент производства бутиловых спиртов. – Салават: ООО «Газпром Нефтехим Салават», 2012. – 223 с.

References

1. The Russian market of butanol [Electronic resource]: access Mode: http://advis.ru/php/view_news/ / the Russian market of butanol.
2. *Novyi spravochnik khimika i tekhnologa. Syr'ye i produkty promyshlennosti organicheskikh i neorganicheskikh veshchestv. Ch.2* [New reference chemist and technologist. Raw materials and products of the industry of organic and inorganic substances. P. 2]. Ed. Stolyarov V.A., Saint Petersburg, Scientific publishing house of MMI, 2003, 482 p.
3. Kostin A.M., Korneyeva G.A. *Tekhnologicheskaya ustanovka polucheniya al'degidov, preimushchestvenno iz butenov ili propilena, s primeneniye rodievyykh katalizatorov* [Technological installation for the production of aldehydes, mainly from butenes or propylene, using rhodium catalysts]. Moscow, Patent Publ., 2008, 368 p.
4. Tomas Ch. *Promyshlennyye kataliticheskiye protsessy i effektivnyye katalizatory* [Industrial catalytic processes and effective catalysts]. Moscow, Mir Publ., 1973, 372 p.
5. *Karbonilirovaniye nenasyshchennykh uglevodorodov* [Carbonylation of unsaturated hydrocarbons]. Ed. Rudkovskiy N.M., Leningrad, Khimiya Publ., 1968, 320 p.
6. *Tekhnologicheskiiy reglament proizvodstva butilovykh spirtov* [Technological regulations for the production of butyl alcohols]. Salavat, LLC Gazprom Neftekhim Salavat, 2012, 223 p.