

УДК: 66.097.3-039.7

ПРОМИСЛОВІ ПРОЦЕСИ ГІДРОФОРМІЛЮВАННЯ ЇХ ОСОБЛИВОСТІ ТА КАТАЛІЗАТОРИ ЩО ЗАСТОСОВУЮТЬСЯ

Кохан І.В., Кудрявцев С.О.

INDUSTRIAL PROCESSES OF HYDROFORMYLATION FEATURES AND USED CATALYSTS

Kokhan I., Kudriavtsev S.

У статті проводиться огляд промислових процесів гідроформілювання. Розглянуто процеси, що розроблені різними компаніями й використовуються як у промисловості основного органічного синтезу, так й в тонкому органічному синтезі для отримання альдегідів різної будови. При розгляді процесів приділяється увага умовам проведення реакції, типу використовуваного каталізатора й особливостям відділення каталізатора від продуктів реакції. Додатково розглянуті основні типи металокомплексних каталізаторів гідроформілювання й особливості їх застосування. Проаналізовано подальші напрямки розвитку металокомплексного каталізу для процесу гідроформілювання.

Ключові слова: гідроформілювання, оксосинтез, металокомплексний каталіз, гомогенний каталіз, карбоніли кобальту, кобальтові каталізатори, родієві каталізатори, ліганди що містять фосфор, фосфорорганічні сполуки.

Процес гідроформілювання, також відомий як оксосинтез, є важливим способом отримання альдегідів з алкенів, й тому має велике промислове значення. При проведенні цього процесу відбувається приєднання формільної групи ($-CHO$) й атома водню по подвійному вуглець-вуглецевому зв'язку олефінів. Процес гідроформілювання постійно розвивається й вдосконалюється з моменту його створення Реленом у 1938 році й до теперішнього часу. Значний інтерес до вдосконалення цього процесу викликаний тим, що одержувані за його допомогою альдегіди легко перетворюються у велику кількість важливих вторинних продуктів. Наприклад, одним з найважливіших напрямків подальшої переробки отриманих альдегідів є їх гідратування до спиртів, які в подальшому використовуються для отримання миючих засобів. Однак, гідроформілювання використовується не тільки в основному

органічному синтезі. Так цікавим й затребуваним напрямком застосування цього процесу в тонкому органічному синтезі є отримання напівпродуктів що у подальшому використовуються для синтезу запашних речовин й лікарських препаратів.

У зв'язку з великим промисловим інтересом до процесу гідроформілювання, розроблені й технічно реалізовані в промислових умовах різні технологічні процеси, що належать різним компаніям. Сутністю процесу гідроформілювання є обробка алкену сумішшю окису вуглецю й водню (синтез-газом), зазвичай, при досить високому тиску (від 2 до 100 атмосфер в залежності від застосовуваного каталізатора й технологічного процесу). Діапазон температур при яких проводиться реакція також залежить від технологічного процесу й може знаходитись в межах від 40 до 200 °С. Загальним для всіх видів реалізованих технологічних процесів є використання каталізаторів на основі перехідних металів, які розчиняються в реакційному середовищі. Таким чином гідроформілювання є найбільш типовим прикладом використання гомогенного каталізу як в промисловості основного органічного синтезу, так й у тонкому органічному синтезі.

Виконуючи огляд існуючих промислових технологічних процесів гідроформілювання, попередньо зазначимо, що їх класифікацію можна проводити за кількома критеріями. Так промислові процеси гідроформілювання можуть бути класифіковані залежно від довжини ланцюга олефіну, що бере участь в процесі гідроформілювання, а також в залежності від перехідного металу й лігандів, які беруть участь у процесі в якості каталізатора. Й нарешті можемо застосувати класифікацію за методом проведення такого важливого етапу процесу

гідроформілювання, як спосіб вилучення каталізатору із суміші продуктів реакції.

Історично першим індустриально реалізованим процесом гідроформілювання був процес, що належить компанії Ruhrchemie, що призначений для виробництва пропаналю (пропіонового альдегіду, пропіональдегіду) з етилену й синтез-газу з використанням тетрагідрокарбонілу кобальту. Доречі кобальтові каталізатори також часто використовуються й у сучасних промислових процесах. Це, наприклад процеси компаній BASF, Exxon і Shell, які в основному використовуються для виробництва продуктів із середнім й довгим ланцюгом, тоді як каталізатори на основі родію зазвичай використовуються для гідроформілювання пропілену. Порівнюючи каталізатори по використуваному перехідному металу, слід зазначити, що родієві каталізатори є значно дорожчими, за кобальтові. Ще одним істотним чинником, що впливає на економічні показники процесу, є те, що при гідроформілюванні олефінів з більш довгим вуглецевим ланцюгом вилучення каталізатора із отриманих альдегідів ускладнено.

Розглянемо основні промислові технологічні процеси гідроформілювання й зупинимося на їх особливостях.

Процес Ruhrchemie/Rhone — Poulenc.

Цей процес (RCRPP) заснований на застосуванні родієвого каталізатора, зокрема використовується водорозчинний TPPTS в якості ліганда (так званий каталізатор Kuntz Cornils). Процес RCRPP використовується для гідроформілювання пропілену. Наявність фосформістного ліганда забезпечує гідрофільні властивості металорганічного комплексу. Каталітичний комплекс добре розчинний у воді (близько 1 кг/л), але в той же час не розчинний у фазі продукту реакції, що утворюється. Для проведення процесу водорозчинний TPPTS використовується в надлишку, завдяки чому вилуговування каталізатора ефективно пригнічується. Реагентами в цьому процесі є пропілен й синтез-газ, що складається з водню і оксиду вуглецю в співвідношенні 1,1:1. В результаті проведення процесу виходить суміш бутіральдегіду (масляного альдегіду) й ізобутіральдегіду (ізомасляного альдегіду) в співвідношенні 96:4, а так само утворюється невелика кількість побічних продуктів, таких як спирти, складні ефіри. Процес RCRPP є першою комерційно доступною двухфазною системою, в якій каталізатор присутній у водній фазі. В ході реакції утворюється фаза органічного продукту, яка безперервно відділяється за допомогою поділу фаз, при цьому водна каталітична фаза залишається у реакторі.

Щодо особливостей апаратурного оформлення процесу RCRPP, слід зазначити наступне. Процес проводять у реакторі з мішалкою, де олефін й синтез-газ утримуються у нижній частині реактора під фазою каталізатора при інтенсивному

перемішуванні. У той же час отримана сира альдегідна фаза відділяється зверху від водної фази. Водний розчин, що містить каталізатор, відбирають й повторно нагрівають через теплообмінник, після чого закачують назад у реактор. В той же час надлишок олефіну й синтез-газу відокремлюють від альдегідної фази в отпарній колоні й так само подають назад у реактор. Оскільки реакція гідроформілювання є екзотермічна, то тепло, що генерується під час проведення реакції використовується для вироблення технологічної пари, що використовується для подальшої перегонки отриманої органічної фази яка містить продукти реакції й таким чином поділяється на бутіральдегід (масляний альдегід) та ізобутіральдегід (ізомасляний альдегід). Потенційні каталітичні отрути, що надходять із синтез-газу, та потрапляють у органічну фазу видаляються із реакції разом із альдегідом. Таким чином, не відбувається накопичення каталітичних отрут, й необхідність у додатковому ретельному тонкому очищенні синтез-газу може бути виключена.

BASF-оксо процес.

BASF-оксо процес використовується головним чином для переробки вищих олефінів у альдегіди. Процес використовує каталізатор на основі карбонілу кобальту. В процесі слід зазначити наступну особливість: проводячи реакцію при низьких температурах, можна спостерігати підвищену селективність на користь лінійного продукту. Процес проводять під високим тиском, близько 30 МПа й в температурних межах від 150 до 170 °С. Кобальт виділяють з рідкого продукту реакції шляхом окислення до водорозчинного Co^{2+} із наступним додаванням водного розчину мурашиної або оцтової кислоти. Цей процес обробки дає розчин кобальту у водній фазі, яка потім може бути перероблена з метою вилучення каталізатора. Втрати каталізатора, що мають місце при цьому, компенсуються додаванням солей кобальту.

Exxon процес.

Процес Exxon, також відомий як Kuhlmann- або PCUK-оксо процес, використовується для гідроформілювання олефінів із довжиною ланцюга $\text{C}_6 - \text{C}_{12}$. Подібно процесу BASF, процес Exxon заснований на кобальтових каталізаторах. Однак вилучення каталізатора із суміші продуктів реакції, тобто із органічної фази відбувається в інший спосіб, а саме шляхом додавання у водний розчин каталізатора, гідроксиду натрію або карбонату натрію. Після екстракції олефіном й нейтралізації шляхом додавання розчину сірчаної кислоти під тиском в середовищі монооксиду вуглецю можна вилучити карбонільгідрид кобальту. Таким чином він видаляється за допомогою синтез-газу, поглинається олефіном і повертається в реактор. Аналогічно процесу BASF, процес Exxon проводять під тиском близько 30 МПа й при температурі близько 160 - 180 °С.

Shell процес.

У Shell процесі застосовують кобальтові комплекси, модифіковані фосфіновими лігандами. Цей процес використовують для гідроформілювання олефінів із довжиною ланцюга $C_7 - C_{14}$. Альдегіди, що отримуються в результаті проведення реакції відразу ж, безпосередньо в реакторі гідруються до спиртів, які в свою чергу далі відділяються від реакційної маси перегонкою, що дозволяє організувати зручну рециркуляцію каталізатора. Процес має гарну селективність по відношенню до лінійних продуктів реакції, які знаходять застосування в якості напівпродуктів для отримання миючих засобів. Shell процес проводиться при тиску близько 4 - 8 МПа й в діапазоні температур близько 150 - 190 °С.

Union Carbide процес.

Як можна бачити з наведеного вище огляду, особливістю більшості розглянутих процесів, є використання високого тиску. Що, врівні зі складністю вилучення каталізатора з реакційної маси, створює деякі технологічні труднощі. В свою чергу процес Union Carbide (UCC), також відомий як оксопроцес низького тиску (LPO), ґрунтується на родієвому каталізаторі, розчиненому у висококиплячому густому маслі, яке є високомолекулярним продуктом. Цей процес використовується для гідроформілювання пропілену. Реакційну суміш відокремлюють від легко летючих компонентів у випарнику із падаючою плівкою. Після чого рідку фазу піддають перегонці, а бутіральдегід (масляний альдегід) видаляють як продукт, в той час як каталізатор, що містить інші продукти, повертають у процес. Цей процес проводять при невисокому тиску, близько 1,8 МПа й температурі 95 - 100 °С, що є значною конкурентною перевагою цього процесу.

Таким чином, розглянувши основні промислові процеси гідроформілювання, що застосовуються у промисловості основного органічного синтезу в даний час, можна виділити наступні шляхи подальшого вдосконалення цієї технології. Зусилля з

удосконалення процесів гідроформілювання в даний час можуть бути спрямовані на розробку нових каталізаторів, що дозволяють проводити процес при більш м'яких умовах: зниженому тиску й невисоких температурах. Іншим важливим напрямком вдосконалення процесу гідроформілювання є вдосконалення методів вилучення каталізатора з суміші продуктів реакції для подальшої регенерації й повернення каталізатора у реактор.

Розглянемо наразі основні типи каталізаторів, що використовуються у процесах гідроформілювання. Історично першим типом каталізаторів, були кобальтові. У реакційну систему кобальт можна вводити у вигляді металу, гідроксиду, карбонату, сульфату, ацетилацетонату, солей жирних кислот, оскільки в подальшому при протіканні реакції вони перетворюються в карбоніли кобальту, які й є справжніми каталізаторами процесу гідроформілювання.

Умови проведення реакції при використанні цього типу каталізатора, досить жорсткі. Так, реакцію проводять при тиску близько 30 МПа. Такий тиск є необхідний для того, щоб забезпечити стабільність карбонілів кобальту. Режим проведення реакції гідроформілювання визначається необхідністю забезпечити стабільний стан карбонілів кобальту в реакційній зоні, що залежить насамперед від температури й парціального тиску СО. Крім того, для збільшення швидкості реакції необхідно також невелике підвищення тиску трохи вище мінімально необхідного для забезпечення стабільності карбонілів.

Суттєвими недоліками процесів гідроформілювання, в яких в якості каталізатора використовуються карбоніли кобальту, є невисока активність каталізатора, а так само й його невисока селективність. Ще одним недоліком цього типу каталізаторів є складність вилучення каталізатору цього типу із суміші продуктів реакції, а так само складність процесів регенерації каталізатора.

Таблиця

Порівняння основних промислових процесів гідроформілювання

Процес	Продукти	Тип каталізатора	Робочий тиск	Робочі температури
Ruhrchemie/Rhone - Poulenc	Пропілен	Родієвий каталізатор з фосфорвмісними лігандами	10 МПа	50 - 130 °С
BASF	Вищі олефіни	Карбоніли кобальту	30 МПа	150 - 170 °С
Exxon	$C_6 - C_{12}$	Кобальтові каталізатори	30 МПа	160 - 180 °С
Shell	$C_7 - C_{14}$	Кобальтові комплекси, модифіковані фосфіновими лігандами	8 МПа	150 - 190 °С
Union Carbide	Пропілен	Родієвий каталізатор	1,8 МПа	95 - 100 °С

Необхідність вилучення із суміші продуктів реакції карбонілу кобальту, й як наслідок, необхідність наявності в технологічній схемі стадії тонкого очищення від карбонілів, визначається не тільки міркуваннями економічної доцільності. Так наявність навіть невеликої кількості невилучених карбонілів призводить не тільки до додаткових витрат на поповнення об'єму каталізатора в реакторі, а й істотно знижує товарні якості альдегідів: викликає конденсацію альдегідів при подальшій їх ректифікації, забарвлює продукт й отруює каталізатор гідрування альдегідів до спиртів.

Однак, оскільки розглянутий тип каталізаторів продовжує використовуватися в згаданих вище процесах, ведуться роботи з їх модифікації, наприклад фосфінами й деякими третинними амінами.

Другим важливим типом каталізаторів гідроформілювання, є родієві каталізатори. В якості каталізаторів гідроформілювання найчастіше використовують карбоніли родію, а також його фосфінові й арсінові комплекси. Основною перевагою цього типу каталізаторів є те, що в їх присутності перебіг реакції відбувається селективно й за м'яких умов.

Карбоніли родію активні при 75 - 150 °С та при тиску від 5 до 20 МПа. Однак суттєвим недоліком цього типу каталізаторів є те, що вони недостатньо стабільні й руйнуються під час перебігу реакції, хоча вони є в 100 - 1000 разів активніші ніж карбоніли кобальту (при гідроформілюванні олефінів C₃ - C₆). Також слід зазначити, що при підвищеному вмісті родію в реакційній масі інтенсивно протікає реакція з гідрування альдегідів в спирти.

Для підвищення стабільності й активності карбонілів родію в якості каталізаторів гідроформілювання проводять їх модифікацію фосфінами арсінами або амінами. При проведенні такої модифікації карбонілів родію, вдається отримати каталізатори, які є активними навіть при кімнатній температурі й атмосферному тиску.

Таким чином зазначений другий тип каталізаторів гідроформілювання характеризується більш високою активністю (на 2 - 3 порядки) в порівнянні з активністю аналогічних комплексів кобальту, мінімальною кількістю побічних реакцій й високою селективністю щодо утворення альдегідів.

Розглядаючи подальші перспективи розвитку такого напрямку як металокомплексний каталіз у реакціях гідроформілювання, слід зазначити, що основним завданням щодо вдосконалення цього процесу є створення нових, високоселективних, стійких і економічно вигідних каталізаторів для проведення процесу гідроформілювання олефінів в найбільш м'яких умовах. Робота зі створення нових лігандів для металокомплексного каталізу процесу гідроформілювання в даний час ведеться на факультеті Хімічної інженерії Східноукраїнського

національного університету імені Володимира Даля (Україна, м. Сєверодонецьк).

Л і т е р а т у р а

1. Имянитов Н. С., Рудковский Д. М. / Гидрирование и гидроформилирование в присутствии карбониллов кобальта, родия и иридия. // Нефтехимия. — 1963. — Т. 3. — № 2 — С. 198—200.
2. P.W.N.M. van Leeuwen, C.Claver Eds. / Rhodium Catalyzed Hydroformylation. // Springer. — 2002. ISBN 1-4020-0421-4
3. Piet W.N.M. van Leeuwen / Homogeneous Catalysis: Understanding the Art. // Springer. — 2005. ISBN 1-4020-3176-9
4. Лапидус А. Л. / Гидроформилирование. // Химическая энциклопедия. — М.: Советская энциклопедия, 1988 — Т. 1. — С. 568
5. Фальбе Ю., Синтез на основе окиси углерода, пер. с нем., Л., 1971;

R e f e r e n c e s

1. Imyanitov N. S., Rudkovsky D. M. / Hydrogenation and hydroformylation in the presence of cobalt carbonyls, rhodium and iridium. // Petrochemistry. — 1963. — P. 3. — No. 2 — p. 198—200.
2. P.W.N.M. van Leeuwen, C.Claver Eds. / Rhodium Catalyzed Hydroformylation. // Springer. — 2002. ISBN 1-4020-0421-4
3. Piet W.N.M. van Leeuwen / Homogeneous Catalysis: Understanding the Art. // Springer. — 2005. ISBN 1-4020-3176-9
4. Lapidus A. L. / Hydroformylation. // Chemical encyclopedia. — M.: Soviet Encyclopedia, 1988 — P. 1. — p. 568
5. Jurgen Falbe, Synthesen mit Kohlenmonoxyd, translation from german, L., 1971;

Кохан І.В., Кудрявцев С.А., Промышленные процессы гидроформилирования их особенности и используемые катализаторы.

В статье проводится обзор промышленных процессов гидроформилирования. Рассмотрены процессы, разработанные различными компаниями и использующиеся как в промышленности основного органического синтеза, так и в тонком органическом синтезе для получения альдегидов различного строения. При рассмотрении процессов уделяется внимание условиям проведения реакции, типу используемого катализатора и особенностям отделения катализатора от продуктов реакции. Дополнительно рассмотрены основные типы металлокомплексных катализаторов гидроформилирования и особенности их применения. Проанализированы дальнейшие направления развития металлокомплексного катализа для процесса гидроформилирования.

Ключевые слова: гидроформилирование, оксисинтез, металлокомплексный катализ, гомогенный катализ, карбонилы кобальта, кобальтовые катализаторы, родиевые катализаторы, фосфорсодержащие лиганды, фосфорорганические соединения.

Ivan Kokhan, Sergiy Kudriavtsev, Industrial processes of Hydroformylation. Features and used catalysts.

This article provides an overview of the industrial processes of hydroformylation. Processes that developed by different companies and used in the industry of basic organic synthesis and in fine organic synthesis for obtaining aldehydes of different structure are considered. In the processes overview, attention is paid to the conditions of the reaction, the type of catalyst used and the characteristics of the separation of the catalyst from the products of reaction. A comparative analysis of the conditions of the main industrial hydroformylation processes provides conceptions of the development trends in this field. In additionally, the main types of metal-complex hydroformylation catalysts and their application are considered. Further directions of development of the new metal complex catalysts for the hydroformylation process are analyzed.

Keywords: *hydroformylation, oxosynthesis, metallocomplex catalysis, homogeneous catalysis, cobalt carbonyls, cobalt catalysts, rhodium catalysts, phosphorus-containing ligands, organophosphorus compounds.*

Кохан І. В. – аспірант другого курсу навчання, Східноукраїнського Національного Університету ім. В. Даля, Факультет Інженерії, Кафедра Хімічної Інженерії та Екології, спеціальність Хімічні технології органічних речовин, e-mail ivan.v.kokhan@gmail.com

Кудрявцев С. О. – к. т. н., доцент, Декан Факультету Інженерії, Східноукраїнського Національного Університету ім. В. Даля, e-mail sergeykudryavtsevsnu@gmail.com

Рецензент: д.т.н., проф., **Глікін М.А.**

Стаття подана 10.12.2018.