

Министерство образования Российской Федерации

УДК 547

Московская государственная академия  
тонкой химической технологии  
им. М.В. Ломоносова

Кафедра  
Химии и технологии  
основного органического  
синтеза

И.В. Ошанина, Л.Г. Брук, О.Н Темкин

Альтернативные методы получения продуктов  
основного органического синтеза

И.В. Ошанина, Л.Г. Брук, О.Н Темкин, «Альтернативные методы получения продуктов основного органического синтеза», М. МИТХТ, 2002, с. 106.

Учебное пособие предназначено для студентов 4-го курса дневной формы обучения и для студентов 5-го курса вечернего отделения, обучающихся по программе «Химия и технология продуктов основного органического и нефтехимического синтеза». Материал, изложенный в пособии, является частью лекционных курсов «Физико-химические основы реакционных процессов органического синтеза» и «Теория механизмов сложных реакций и катализ».

Рецензенты:

Кафедра органической химии МИТХТ,  
проф. каф. ХТООС, д.т.н. Ю.А. Писаренко

Утверждено Библиотечно-издательской комиссией МИТХТ в качестве учебного пособия.

Москва 2002

© МИТХТ им. М.В.Ломоносова, 2002 г.

## СОДЕРЖАНИЕ

Список обозначений используемых в пособии	4
Введение	5
Стирол	11
Винилхлорид	19
Ацетальдегид	26
Уксусная кислота	31
Винилацетат	38
Малеиновый ангидрид	43
Бутандиол	49
Нитрил акриловой кислоты	58
Акриламид	64
Акриловая кислота	66
Метилметакрилат	70
Оксид этилена	79
Этиленгликоль	82
Изопрен	89
Хлоропрен	98
Список цитируемой литературы	103

## Список обозначений, используемых в пособии:

<b>АА</b> - ацетальдегид
<b>АК</b> - акриловая кислота
<b>АУ</b> - активированный уголь
<b>БД</b> - бутандиол
<b>БЛ</b> - бутиролактон
<b>ВА</b> - винилацетат
<b>ВХ</b> - винилхлорид
<b>МА</b> - малеиновый ангидрид
<b>ММА</b> - метилметакрилат
<b>НАК</b> - нитрил акриловой кислоты
<b>ОЭ</b> - оксид этилена
<b>ТГФ</b> - тетрагидрофуран
<b>УК</b> - уксусная кислота
<b>ЭБ</b> - этилбензол
<b>ЭГ</b> - этиленгликоль

Характеристика процессов с точки зрения их промышленного использования (см. схемы получения):

- А** - основной промышленный процесс;
- Б** – процесс используется в промышленности, наряду с другими;
- В** – устаревший процесс, в промышленности почти не используется;
- Г** – перспективный процесс, находится на стадии испытаний на пилотной или опытной установке;
- Д** – лабораторные разработки;
- Е** – процесс оказался нерентабельным;
- Ж** – устаревший процесс, в промышленности не используется

## ВВЕДЕНИЕ

Первые промышленные установки по получению продуктов основного органического синтеза были созданы в конце XIX начале XX веков. Например, в 1889 г было пущено производство формальдегида из метанола, в 1910 г – производство ацетальдегида из ацетилена, в 1920 г – синтез метанола высокого давления.<sup>1</sup>

Развитие промышленности основного органического синтеза сопровождалось разработкой новых методов и вариантов технологии получения химических веществ, при этом неоднократно менялась сырьевая база. В начале века сырьем служили уголь и углеводы (картофель, зерно). Из углеводного сырья путем ферментации получали этанол, который использовали в качестве исходного сырья в ряде синтезов. Например, первый синтетический каучук по методу С.В. Лебедева получали из бутадиена, который в свою очередь получали из картофеля. В 20<sup>x</sup> годах потребность в каучуке была столь невелика, что для его производства было достаточно 1% всего картофеля, собираемого в России.

На базе кокса, получаемого из угля, развивалось также производство ацетилена из карбида кальция. До расцвета нефтехимической промышленности (середина XX века) ацетилен был основным сырьем для получения ряда продуктов основного органического синтеза – ацетальдегида, винилхлорида, винилацетата, нитрила акриловой кислоты, акриловой кислоты, бутандиола, хлоропрена.

В 60-70 г в результате разработки новых каталитических процессов использование ацетилена стало сокращаться. Уксусный альдегид, винилхлорид и винилацетат стали получать из этилена, нитрил акриловой кислоты и акриловую кислоту - из пропилена, хлоропрен – из

бутадиена. Отказ от ацетилена связан с тем, что алкены оказались более доступными и дешевыми по сравнению с ацетиленом, получаемым из карбида кальция. Кроме того, алкены менее реакционноспособны, и работа с ними безопаснее. Еще один существенный фактор – развитие науки о катализе, и, как следствие, разработка новых каталитических процессов. Тенденция к замене ацетилена на алкены в период с 1965 по 1995 гг. может быть проиллюстрирована таблицей 1<sup>2</sup>.

Таблица 1.

Количество продуктов, производимых в США из ацетилена и алкенов (в тыс. тонн)

Производства	сырье – ацетилен			сырье – алкены	
	1965 г	1974 г	1995 г	1974 г	1995 г
винил хлорид	159	59	36	2490	6754
акрилонитрил	91	-	-	640	1455
хлоропрен	82	-	-	144	105
винилацетат	64	32	-	604	1312

Нужно отметить, что в ряде процессов ацетилен до сих пор широко используется. В 1995 г мировое производство ацетилена составляло 800 тыс т/ год. Например, акриловую кислоту получают карбонилированием ацетилена, винилхлорид - из этилена и ацетилена одновременно (комбинированный процесс). Около 50% бутандиола получают по методу Реппе из ацетилена. Довольно перспективным оказался новый метод получения метилметакрилата из метилацетилена – гомолога ацетилена.

В настоящее время основным сырьем органического синтеза являются алкены (олефины), алканы (парафины) и ароматические

соединения, природный газ (СН<sub>4</sub>), оксид углерода (из угля и природного газа) и в существенно меньшей степени ацетилен из природного газа или угля.

Основной способ получения олефинов на сегодня – пиролиз насыщенных углеводородов. Обычно в качестве сырья используют либо газы, содержащие много этана, пропана, бутана (сопутствующие газы и растворенные в нефти газы), либо прямогонные бензиновые фракции, имеющие низкое октановое число и не представляющие ценности в качестве моторного топлива. Процесс проводят при температуре 1050<sup>0</sup>С в присутствии пара. Примерное распределение продуктов, получаемых при паровом пиролизе прямогонных бензинов (фракция с t<sub>кип.</sub> 80-200<sup>0</sup>С), приведено в таблице 2<sup>2</sup>. При пиролизе этана выход этилена выше (до 81% вес).

Таблица 2.

Распределение продуктов, получаемых пиролизом прямогонных бензинов.

Продукт	%, вес
СН <sub>4</sub> , Н <sub>2</sub>	16,0
Этилен	35,0
Пропилен	15,0
С <sub>4</sub> .фракция	8,5
С <sub>5</sub> .фракция и более тяжелые продукты	25,5

Современные методы получения ацетилена основаны на использовании угля или природного газа. В Австралии, Индии, Южной Африке, где сосредоточены большие запасы каменного угля, ацетилен получают карбидным способом.

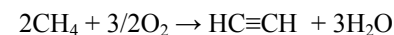
Получение карбида кальция, из извести и кокса сильно эндотермическая реакция, протекающая при температурах 2200-2300<sup>0</sup>С.

При взаимодействии карбида кальция с водой образуется ацетилен и гидроксид кальция.



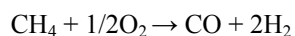
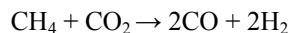
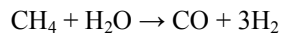
Перед дальнейшим использованием, ацетилен, полученный из карбида кальция, необходимо очистить от примесей аммиака, фосфор- и серосодержащих соединений.

Другой способ получения ацетилена - пиролиз метана (или легких углеводородов). Процесс пиролиза проводят при температуре > 1400<sup>0</sup>С. Высокие температуры в процессах пиролиза достигаются либо за счет электрического нагрева, либо за счет сжигания части метана.



Так как образующийся ацетилен в зоне реакции легко может разложиться до сажи и водорода, то время контакта ограничено (10<sup>-2</sup> 10<sup>-3</sup> сек), и содержание С<sub>2</sub>Н<sub>2</sub> в газах пиролиза невысоко (от 5 до 20%). Для выделения ацетилена из реакционной смеси используют экстрактивные агенты: N-метилпирролидон, диметилформамид, метанол или ацетон. Себестоимость ацетилена, получаемого из природного газа, значительно ниже себестоимости карбидного ацетилена.

Нужно отметить, что только небольшая часть природного газа (около 5%) используется для квалифицированной переработки в химические продукты<sup>7</sup>. Основная часть природного газа потребляется в качестве энергоносителя. В химической промышленности основное количество метана используется для получения синтез - газа.



Последний в свою очередь используется для получения таких крупнотоннажных продуктов основного органического синтеза как метанол, уксусная кислота, продукты оксосинтеза.

Метан также используется для получения ацетилена, хлорметанов ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ), сажи.

Новое потенциальное промышленное использование метана – окислительная димеризация с образованием этана и этилена. Занимаются также разработкой таких процессов как получение метанола и формальдегида непосредственно из метана (не через синтез - газ).

Другой альтернативный источник углерода – каменный уголь. По самым скромным прогнозам его хватит на 1300 лет, тогда как запасы нефти и газа могут исчерпаться уже через 50-70 лет (может быть этот период окажется чуть больше с учетом вновь открываемых месторождений)<sup>3</sup>. В случае использования угля в качестве основного сырья для получения химических продуктов встает проблема получения водорода.

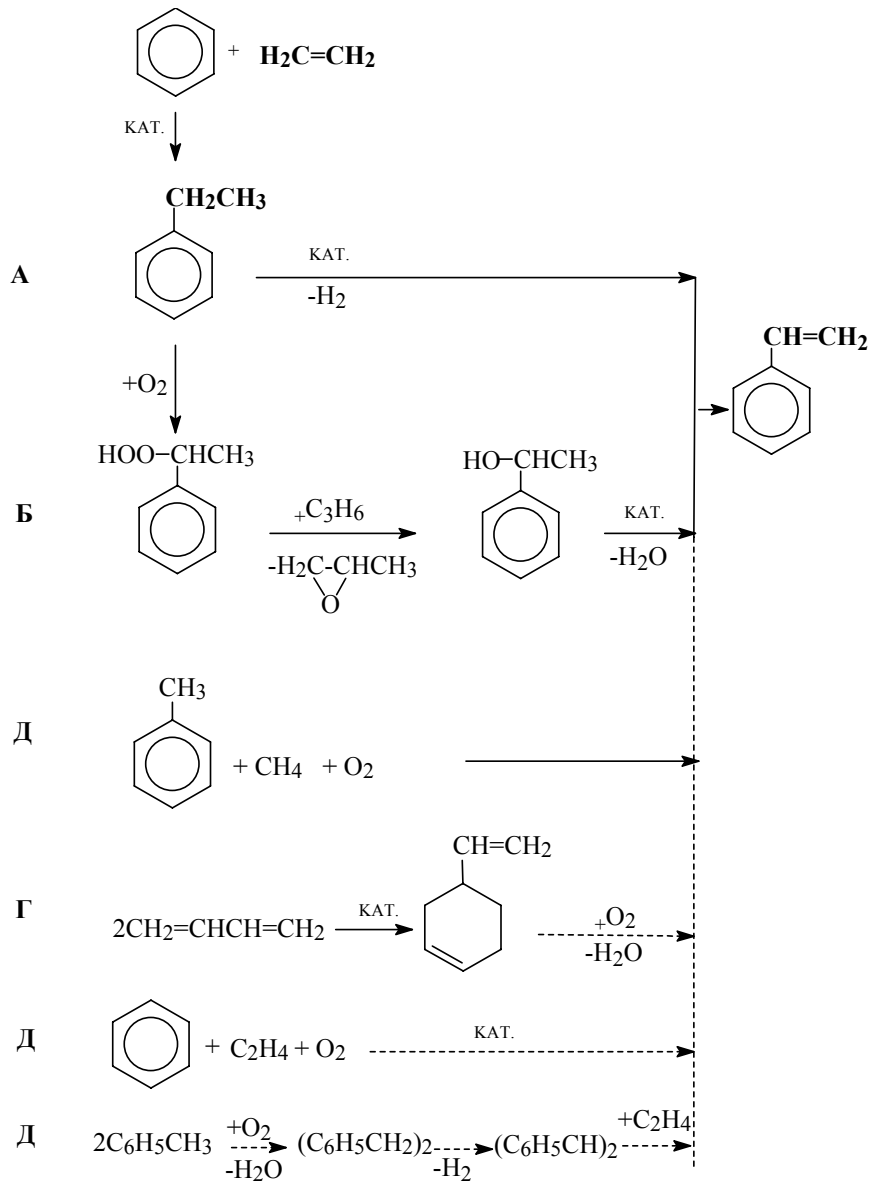
Еще один перспективный источник углерода – биомасса, объемы которой год от года растут.

Изменение сырьевой базы химической промышленности вызвано не только потребностью в использовании более дешевого и доступного сырья, но и необходимостью снижения энергозатрат за счет уменьшения числа стадий синтеза, повышения селективности процессов (экономия на стадиях разделения и на стоимости сырья, уменьшение расходов на

утилизацию побочных продуктов), смягчения условий осуществления реакций (экономия энергии на теплообмен и компрессию).

На сегодняшний день при создании новых технологий получения продуктов основного органического синтеза все большее внимание уделяется экологической безопасности процессов. Создание малоотходных технологий, комплексная переработка отходов, защита окружающей среды – вот основные требования, предъявляемые к новым технологиям<sup>4</sup>. Качество технологии любого химического процесса с точки зрения расхода сырья и воздействия на природу характеризуется количеством отходов в килограммах на 1 кг целевого продукта – экологическим фактором Шелдона<sup>5</sup>. Этот фактор учитывает не только степень селективности процессов, обусловленную протеканием побочных реакций, но и природу самих реакций.

## СТИРОЛ



Общий объем производства в 1996 г – 19,2 млн т/год<sup>2</sup>. Основные производители в Европе: BASF, BP Chemical, DOW Chemical, Eni Chem.

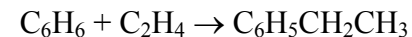
Примерно 70% стирола используется в производстве полистирола и пенополистирола. Из стирола также получают различные сополимеры: акрилонитрил-бутадиен-стирол (АБС) – 9%, стирол-акрилонитрил (САН) – 1%, стирол-бутадиеновый каучук – 5%. Основное применение блок-сополимеры находят в производстве обуви и адгезивов. Используются они также в асфальтовых смесях вместе с резиновой крошкой, полученной из вышедших из эксплуатации изделий. Подобный материал с улучшенными свойствами используется и как дорожное покрытие и как кровельный материал. Сополимеры этилен-бутилен-стирол и этилен-пропилен-стирол характеризуются широкой областью применения - от электроники и строительства до игрушек, бытовых изделий, мебельного производства. Все эти изделия длительное время выдерживают температуру до 110<sup>0</sup>С, а также обладают повышенной стойкостью к воде, растворителям, кислотам, щелочам, средствам химической чистки<sup>6</sup>. Ударопрочный АБС сополимер используют для интерьеров, облицовки холодильников, рефрижераторов.

## Способы получения:

Стирол можно выделять из фракции пиролиза бензинов (в этой фракции содержится 6-8% стирола). Но основное количество стирола получают синтетическими методами.

## 1. Дегидрирование этилбензола (ЭБ)

## а) Получение ЭБ

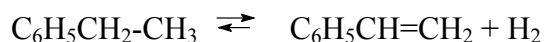


Синтез ЭБ алкилированием бензола этиленом<sup>2</sup> осуществляют, применяя катализаторы на основе хлорида алюминия, фторида бора, фосфорной кислоты или цеолитов. Фирма “Monsanto Lummus” использует хлорид алюминия. Использование низких концентраций катализатора позволяет проводить процесс в жидкой фазе (катализатор суспензирован или растворен). Этот способ используют и в России. Процесс проводят при 140-200<sup>0</sup>С и давлении 0,3-1,0 МПа. В оптимальных условиях проведения процесса селективность получения ЭБ 99%. При проведении процесса очень важно не допускать избытка этилена в реакторе, так как это приводит к образованию диэтил- и полиэтилбензолов. Расход AlCl<sub>3</sub> составляет 0,25 г на 1 тонну ЭБ.

Другой процесс фирмы “Mobil Badger”<sup>2</sup> проводят в газовой фазе на цеолитных катализаторах (кристаллический алюмосиликат) при температуре 435-450<sup>0</sup>С, и давлении 1,4-2,8 МПа. Степень конверсии этилена 85%, селективность образования ЭБ 98% (по этилену) и 99% (по C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>). Катализатор нужно регенерировать через 2-4 недели. Этим способом получают 6,5 млн т/год ЭБ на 21 заводе.

Алкилирование бензола олефинами – типичная реакция электрофильного замещения.

#### б) Стадия дегидрирования ЭБ



Для получения максимального выхода процесс проводят при высокой температуре 640<sup>0</sup>С, и пониженном парциальном давлении, создаваемом смешением ЭБ с перегретым водяным паром. Водяной пар является теплоносителем и к тому же вступает в реакцию с углеродом, отложившимся на поверхности катализатора.

В промышленности для этого процесса используют железооксидные катализаторы (с добавками Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и КОН или K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), которые являются практически саморегенерирующимися и могут работать около 2 лет. Степень конверсии ЭБ – 60-65%, селективность образования стирола на разложенный ЭБ выше 90%. Продукты реакции быстро охлаждают для предотвращения полимеризации.

В последних статьях наиболее часто упоминается промышленный катализатор марки К-24 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr-Si). Его показатели: степень превращения - 72%, селективность - 89-90%. Лучшая отечественная разработка К-28. В нем наряду с калием содержится церий. Степень превращения ЭБ - 72%, селективность - 97%, срок службы катализатора 2 года<sup>7</sup>.

Ряд фирм занимается разработкой процессов окислительного дегидрирования ЭБ. В реакционную смесь вводят количество кислорода, необходимое для проведения реакции в изотермическом режиме. Катализатор содержит оксиды V, Mg и Al. Степень превращения ЭБ в этом процессе составляет 90%, селективность образования стирола 95%. Предлагаются другие катализаторы, например, фосфаты Ce и Zr, Zr и Ni. Технология окислительного дегидрирования отрабатывается пока на пилотной установке фирмой UOP.

Другое направление исследований – проверка возможности замены водяного пара на CO<sub>2</sub>. Диоксид углерода, как было показано, играет роль окислителя и предотвращает закоксовывание катализатора<sup>8</sup>.

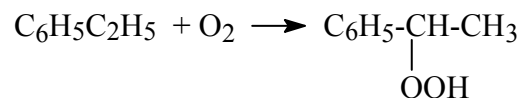
При проведении процесса в присутствии CO<sub>2</sub> и в отсутствии водяного пара степень конверсии ЭБ - 75%, селективность по стиrolу 95%<sup>9</sup>. Дегидрирование ЭБ катализирует Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на угле (промотированный Li углерод) при температуре 550<sup>0</sup>С. Побочные продукты – бензол и толуол.

## 2. Пероксидный метод получения стирола (Халкон-процесс).

Это процесс совместного синтеза стирола и оксида пропилена из ЭБ и пропилена<sup>10</sup>. ЭБ получают из бензола и этилена (см. выше).

Оксид пропилена (ОП) используется в синтезе простых полиэфиров, из которых получают полиуретаны. В этой области используется 66-70% производимого ОП, около 20% ОП превращают в моно- и дипропиленгликоль (менее токсичные, чем этиленгликоли). Кроме того, из ОП в промышленных масштабах получают неионогенные ПАВ (проксанолы и проксаминны), пропиленоксидные каучуки, аллиловый спирт, пропилен карбонат и т.д.

### а) Стадия жидкофазного окисления ЭБ

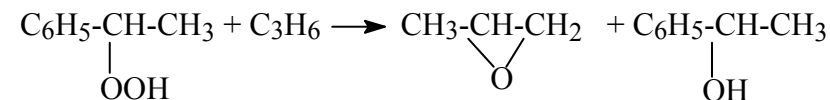


Жидкофазное окисление ЭБ молекулярным кислородом – медленная цепная реакция с вырожденным разветвлением цепи. Ионы щелочных металлов ( $\text{Na}^+$ ) увеличивают скорость процесса. Наряду с гидропероксидом этилбензола (ГПЭБ) в процессе образуются побочные продукты: метилфенилкарбинол (МФК), ацетофенон (АФ) и др. Процесс проводят при температуре 140-150<sup>0</sup>С и давлении 0,3-0,5 МПа. Скорость накопления ГП в зависимости от температуры 35-80 кг/(м<sup>3</sup>• час), степень превращения ЭБ - 15-17%, селективность - 82-85%.

Реакции разложения ГП в условиях окисления вносят довольно заметный вклад в образование побочных продуктов. Для повышения селективности реакторная система должна быть максимально приближена

к системе идеального вытеснения (обычно каскад 3-х и более реакторов). Концентрация ГПЭБ на выходе из каскада 10-12%. Перед эпоксированием поток укрепляется до 25%. Ионы щелочных металлов, инициирующие окисление ЭБ, перед эпоксированием необходимо удалять<sup>10</sup>.

### б) Реакция эпоксирования пропилена:

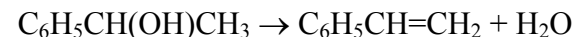


Эпоксирование пропилена проводят при 115<sup>0</sup>С. Степень конверсии ГПЭБ 97-98%, катализаторы - молибденсодержащие комплексы<sup>10</sup>.

Эффективность этого процесса зависит от многих факторов. Важнейшими из них являются температура, состав реакционной смеси, концентрация катализатора, время реакции, концентрация каталитических ядов в исходных продуктах.

На практике используют каскадные системы из реакторов смешения (выход ОП - 83-86%) или комбинируют реактора смешения и вытеснения (выход ОП - 90%).

### в) Реакция дегидратации МФК



Дегидратацию МФК проводят в газовой фазе при температуре 180-280<sup>0</sup>С и атмосферном давлении. Катализатор  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Степень конверсии МФК - 85%, селективность 95%<sup>10</sup>.



### Новые разработки

#### 3. Окислительное метилирование толуола

Традиционные методы получения стирола базируются на переработке бензола и этилена, причем на синтез стирола расходуется 50% бензола и 10% этилена, производимых в мире<sup>10</sup>. Растущая потребность в стироле стала лимитироваться производством бензола, что вынуждает вести поиск альтернативного сырья. В химическую переработку все шире стал вовлекаться толуол, 70% которого перерабатывается в бензол.

В СССР был разработан процесс окислительного метилирования толуола. Главные продукты – ЭБ и стирол.



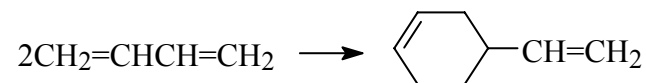
В реакции также образуются бензол, фенол и крезол. Реакция протекает при 700-750<sup>0</sup>С с суммарным выходом целевых продуктов более 90-95% при степени конверсии толуола 40-50% за один проход. Выход ЭБ и стирола - 45-50%. Содержание стирола в смеси с ЭБ - 60%<sup>10</sup>.

Этот процесс открывает перспективу для создания комплексного промышленного производства бензола, стирола и фенолов в одну стадию из природного газа и толуола (добавки этана, пропана, изобутана, содержащиеся в природном газе инициируют процесс). Разработка такого процесса позволит заменить бензол, используемый в качестве сырья при производстве нефтехимических продуктов, на толуол, который является доступным продуктом как нефтепереработки, так и углехимии.

#### 4. Процесс получения стирола из бутадиена

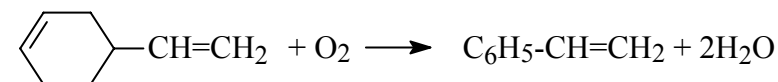
Фирма Dow Chemical разработала процесс получения стирола из бутадиена<sup>2</sup>.

##### а) Стадия получения винилциклогексена



На первой стадии бутадиен в жидкой фазе димеризуют в винилциклогексен при 100<sup>0</sup>С и давлении 1,9 МПа на медь цеолитных катализаторах. Селективность образования винилциклогексена - 99%, при степени конверсии - 90%.

##### б) Окислительное дегидрирование винилциклогексена

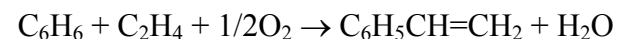


Вторую стадию проводят в газовой фазе при 400<sup>0</sup>С и 0,6 МПа. Степень конверсии винилциклогексена - 90%, селективность образования стирола - 92%.

Технология этого процесса отрабатывается на пилотной установке.

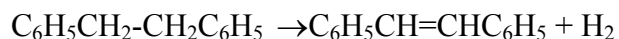
#### 5. Окислительное винилирование бензола

Ряд Японских фирм занимаются разработкой процесса получения стирола из бензола в одну стадию<sup>2</sup>.



Есть данные том, что этот процесс идет в присутствии Rh катализаторов.

#### 6. Синтез стирола через стильбен:



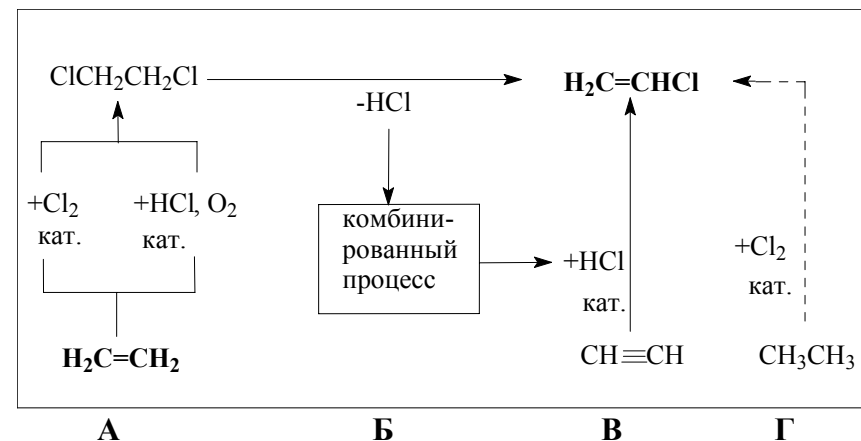
Процесс окислительной димеризации толуола в стильбен (через образование 1,2-дифенилэтана) идет при 600<sup>0</sup>С в присутствии гетерогенного катализатора PbO<sub>2</sub> – Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Реакция метатезиса стильбена с этиленом идет при 450<sup>0</sup>С в присутствии гетерогенного катализатора WO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O.

### ВИНИЛХЛОРИД (ВХ)

Мировое производство - 24 млн т/год (1995)<sup>2</sup>. Крупнейшие производители Oxy-Vinyl, Dow Chemical, Mitsubishi Chemical, Georgia Gult.

Свыше 90% винилхлорида расходуется на производство поливинилхлорида. ПВХ используется для литья и формования жестких изделий – оконных и дверных рам, водопроводных труб, технических и строительных изделий. Из пластифицированного ПВХ (гибкого ПВХ) изготавливают линолеум, изоляцию для проводов. Применяют ПВХ для изготовления искусственной кожи, обуви, химической посуды.



#### 1. Гидрохлорирование ацетилена



*Газофазное гидрохлорирование.*

Процесс проводят в газовой фазе в присутствии катализатора<sup>11</sup>. Для достижения высокой степени конверсии исходных реагентов (98-99%) и селективности >99% в качестве катализатора применяют дихлорид ртути, нанесенный на активированный уголь. Несмотря на высокую токсичность, катализатор на основе сулемы является единственным промышленным катализатором. Склонность HgCl<sub>2</sub> к восстановлению и возгонке делают катализатор нестабильным во время эксплуатации. Срок службы катализатора 0,5-1 год. Температура реакции ограничена летучестью сулемы 150-180<sup>0</sup>С. Стадия выделения чистого ВХ не вызывает затруднений, так как в процессе образуется в качестве побочного продукта только ацетальдегид (небольшое количество).

Несмотря на простоту проведения процесса, этот метод повсеместно вытесняется методами, основанными на более дешевом

этилене. Сейчас ВХ получают из ацетилена в КНР, в странах СНГ и в Южной Африке<sup>2</sup>.

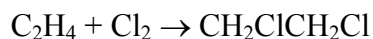
*Жидкофазное гидрохлорирование.*

Основная причина дезактивации ртутного катализатора связана с трудностью организации хорошего теплосъема, что приводит к локальным перегревам в зоне реакции. Один из возможных вариантов усовершенствования процесса – разработка метода жидкофазного гидрохлорирования. В МИТХТ был разработан вариант получения ВХ в присутствии родиевого катализатора (RhCl<sub>3</sub>-органический растворитель). Метод был опробован на стендовой установке МНПО «Синтез». При проведении процесса при 150<sup>0</sup>С удастся достигнуть полной конверсии ацетилена и производительности 3 моль/л.час<sup>12</sup>. Селективность процесса выше 99%.

## 2. Получение ВХ из этилена

Этот процесс состоит из стадий получения дихлорэтана (ДХЭ), пиролиз которого приводит к получению ВХ<sup>2</sup>. Дихлорэтан в свою очередь получают двумя способами: а) старый способ – взаимодействием этилена и Cl<sub>2</sub>; б) современный процесс – оксихлорирование этилена HCl и O<sub>2</sub>.

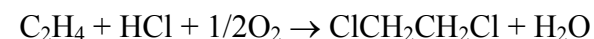
*а) Стадия получения ДХЭ прямым хлорированием этилена*



Реакция прямого хлорирования этилена протекает по механизму электрофильного присоединения. Она катализируется кислотами Льюиса. Процесс проводят при температуре 40-70<sup>0</sup>С и давлении 0,4-0,5 МПа в присутствии катализаторов FeCl<sub>3</sub>, CuCl<sub>2</sub> или SbCl<sub>3</sub><sup>13</sup>. Степень конверсии этилена ~ 100%, селективность по ДХЭ ~ 99%. Применение ингибиторов (кислород или хлорид железа) позволяет избежать побочной реакции

заместительного хлорирования с образованием трихлорэтана. Для реакции может использоваться абгазный хлор (>65% Cl<sub>2</sub>).

*б) Окислительное хлорирование этилена*



Оксихлорирование ведут в газовой фазе при 225-235<sup>0</sup>С и давлении 0,15 МПа, применяя стационарный или кипящий слой катализатора (CuCl<sub>2</sub>, KCl, NaCl и другие добавки на носителях)<sup>13</sup>. В промышленных установках степень конверсии HCl практически полная, а селективность в отношении ДХЭ 96%. Среди побочных продуктов больше всего 1,1,2-трихлорэтана, четыреххлористого углерода, хлороформа, хлораля и этилхлорида. Поскольку реакция оксихлорирования сильно экзотермична, то актуальной становится проблема съема тепла. Существенным является выбор окислителя (воздух или кислород). Применение кислорода связано с несколько большими затратами на компримирование, однако при этом в 70-100 раз снижается объем отходящих газов. Появляется возможность проводить процесс при более низкой температуре.

*в) Пиролиз ДХЭ*

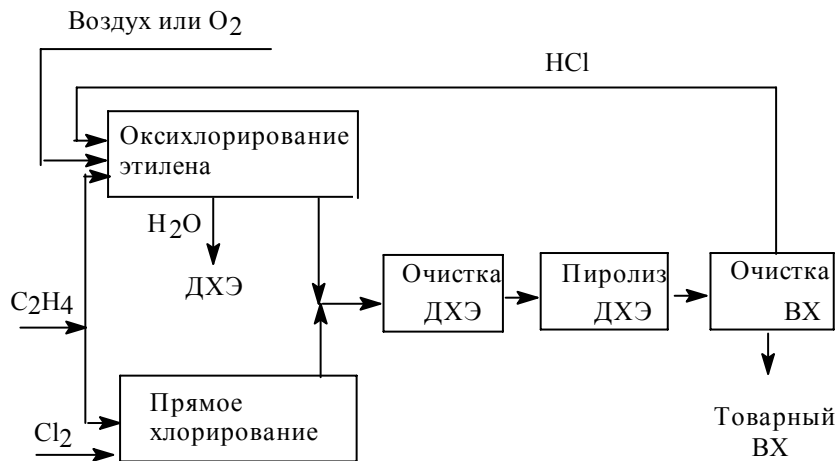


Пиролиз ДХЭ проводят при 500-600<sup>0</sup>С и давлении 2,5-3,5 МПа в трубках из специальной стали (Ni, Cr). Степень конверсии ДХЭ за один проход 50-60%, селективность по ВХ 96-99%. Процесс протекает по радикально-цепному механизму. В связи с этим предъявляются повышенные требования к чистоте ДХЭ (>99,5%). Примеси ингибируют реакцию пиролиза. Пиролиз ДХЭ катализируют хлориды меди, железа,

кобальта. В качестве инициаторов используют добавки хлора или брома. Например, применение хлора позволяет снизить температуру на 100-150<sup>0</sup>С и повысить производительность реактора.

### Сбалансированный метод на основе этилена

Сбалансированный метод на основе этилена включает в себя стадии оксихлорирования этилена, стадии прямого хлорирования этилена, и пиролиз ДХЭ (см. выше)<sup>14</sup>.



Например, на Стерлитамакском ЗАО «Каустик» работает производство ВХ (135 тыс т/ год)<sup>15</sup>. Сбалансированность этого процесса по сырью 98%, по теплу – 80%. Тепло, выделяющееся в реакции хлорирования этилена, используется для ректификации ДХЭ. Утилизация тепла пирогаза практически полностью компенсирует потребность в тепле стадии ректификации ВХ. Замена в ряде узлов водяного охлаждения на воздушное значительно снизила водопотребление. Оптимальные условия

оксихлорирования: температура 213-215<sup>0</sup>С,  $\alpha_{HCl}$ =99,7-99,9%, расход катализатора - 0,01-0,02% (6-8 т/год). Стадию пиролиза проводят при температуре 485-495<sup>0</sup>С и давлении 2,0-2,5 МПа. Степень превращения ДХЭ - 50-52%.

В США в 1989 г почти весь ВХ получали этим методом. В России ВХ производится на 7 комбинатах. Два из них (Саянскимпром и Стерлитамак) получают ВХ из этилена, остальные - методом гидрохлорирования ацетилена.

### 3. Комбинированный метод на основе этилена и ацетилена

Этот процесс включает 3 стадии: 1) прямого хлорирования этилена до ДХЭ; 2) пиролиза ДХЭ до ВХ и HCl; 3) гидрохлорирование ацетилена до ВХ. На последней стадии используется HCl, получаемый на стадии пиролиза.

Этот процесс используют там, где имеются фракции термического пиролиза нефти, содержащие смесь C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. (Фирмы Goodrich, Monsanto, и UCC в США, Hoechst в Германии Kureha в Японии).

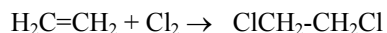
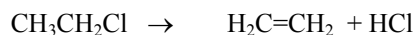
Существует комбинированный метод получения ВХ на основе легкого бензина<sup>13</sup>. В результате пиролиза легкого бензина получают смесь этилена и ацетилена примерно в стехиометрическом соотношении. Такую смесь сначала гидрохлорируют до ВХ, а оставшийся этилен хлорируют до ДХЭ; после пиролиза ДХЭ до ВХ образовавшийся HCl возвращают в процесс.

### Новые разработки

#### 4. ВХ из этана

Фирма Lummus-Armstrong Transcat разработала процесс получения ВХ из этана<sup>2</sup>. Этан взаимодействует с Cl<sub>2</sub> в присутствии расплава солей меди. На первой стадии (температура 450-500<sup>0</sup>С)

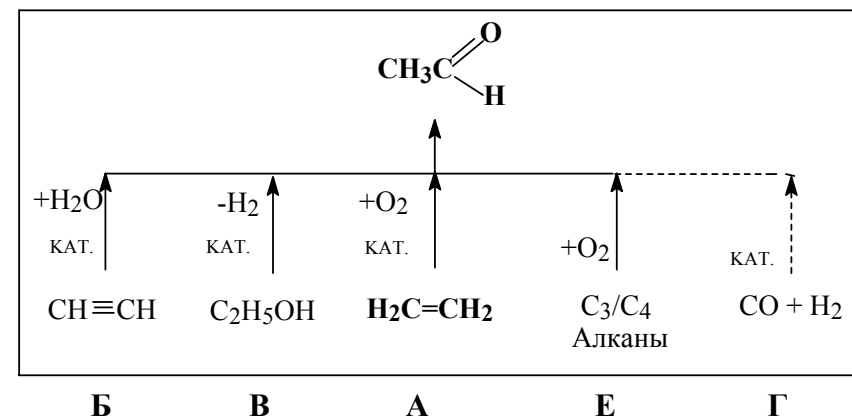
одновременно идут реакции хлорирования, оксихлорирования и дегидрохлорирования.



При этом медь(II) восстанавливается до меди (I). Вторая стадия процесса – окисление катализатора смесью HCl и воздуха. Степень превращения этана около 30%, селективность менее 40%.

European Vinyls Corp. (Брюссель) пустила пилотную установку мощностью 1 тыс. тонн в год в Германии по производству ВХ непосредственно из этана. Процесс идет в одну стадию (себестоимость снижается на 30%)<sup>16</sup>. Этан взаимодействует с хлорирующим агентом и кислородом при температуре ниже 500<sup>0</sup>С. Хлорирующий агент – HCl, Cl<sub>2</sub> и дихлорэтилен. Селективность процесса выше 90%. Состав катализатора не указан. Сообщалось, что такие процессы можно проводить в твердом растворе катализатора, представляющего собой кристаллическую решетку α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в которой атомы алюминия замещены на атомы железа и ионы других металлов.

## АЦЕТАЛЬДЕГИД (АА)



Объем производства - 2,4 млн т/год (1993)<sup>2</sup>.

Ацетальдегид используется как полупродукт для многочисленных промышленных синтезов (производства уксусной и надуксусной кислот, уксусного ангидрида, этилацетата, хлораля, пиридинов, 1-бутанола, 2-этилгексанола, кротонового альдегида, и др.).

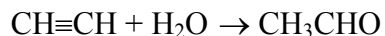
Таблица 3.

Использование ацетальдегида

Продукт	Зап. Европа, 1995 г, %	США, 1993 г, %	Япония, 1993 г, %
Уксусная кислота	52		29
Уксусный ангидрид	8		
Этилацетат	25	22	45
Прочие (пиридины, надуксусная кислота)	15	78	26
Общий объем в 10 <sup>6</sup> тонн	0,52	0,15	0,35

### 1. Гидратация ацетилен (метод Кучерова)

Классический синтез ацетальдегида по реакции Кучерова заключается во взаимодействии ацетилен с водой в присутствии окиси ртути, растворенной в серной кислоте<sup>2</sup>.



Процесс гидратации ацетилен проводится по непрерывной схеме: ацетилен барботируют через водный раствор катализатора (раствор сульфата ртути в серной кислоте). Содержание серной кислоты варьируется от 6 до 35%. Для предотвращения образования металлической ртути в контактный раствор добавляют окислитель –  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Процесс идет при 90-95<sup>0</sup>С. Степень превращения ацетилен за один проход – 30-50%. На выходе получают 8-10% водный раствор ацетальдегида. Этот процесс использовался фирмой Hoechst до 1962 г. Недостатки этого метода – использование токсичного катализатора и дорогого сырья.

### 2. Процессы получения АА из ацетилен без использования ртути содержащих катализаторов.

Разработано несколько методов получения АА из ацетилен без использования ртути.

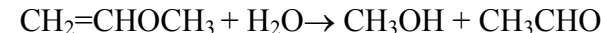
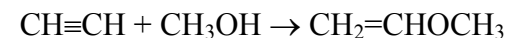
В МИТХТ был разработан процесс гидратации ацетилен в растворе  $\text{CuCl-ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ . Процесс проводят при температуре ~170<sup>0</sup>С. Показатели процесса (выход АА - 38-44%, селективность - 92-97%) аналогичны показателям процесса, идущего с использованием ртутного катализатора<sup>17</sup>. Процесс был опробован на пилотной установке.

Другой метод получения АА - гидратация ацетилен в присутствии гетерогенных кальций-кадмий-фосфатных катализаторов

(катализатор Горина). Процесс проводят при 350-400<sup>0</sup>С, атмосферном давлении, при объемном соотношении подачи водяного пара и ацетилен 7-11. Конверсия ацетилен - 50%, селективность - 80-90%. Основной недостаток этого процесса низкая стабильность катализатора (необратимая потеря активности катализатора - несколько месяцев) и присутствие в нем токсичного кадмия<sup>11</sup>. Этот процесс до недавнего времени работал в Нижнем Новгороде и в Караганде.

Было разработано несколько вариантов синтеза ацетальдегида из ацетилен с промежуточным образованием виниловых эфиров.

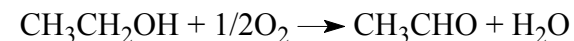
Фирмы Perre и BASF разработали процесс получения ацетальдегида, который включает стадию синтеза метилвинилового эфира<sup>2</sup>.



По этой технологии метилвиниловый эфир получают в присутствии щелочи KOH при температуре 150-160<sup>0</sup>С и давлении 1,6МПа.

Процессы, основанные на ацетилене, используются в некоторых странах Восточной Европы, в Швейцарии, в Италии (низкая стоимость ацетилен).

### 3. Дегидрирование этанола

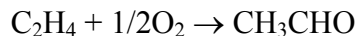


Дегидрирование этанола обычно проводят на Cu катализаторах, промотированных Zn, Co и Cr. При температуре 270-300<sup>0</sup>C, селективность образования АА 90-95%. Образующийся в реакции водород достаточно чистый и может быть использован в реакциях гидрирования.

Дегидрирование этанола в присутствии воздуха (окислительное дегидрирование) включает процесс сгорания водорода с выделением тепла, необходимого для проведения реакции дегидрирования. Пары этанола смешивают с воздухом при 0,3 МПа и 450-550<sup>0</sup>C и пропускают через серебряный катализатор. Температура реакции контролируется количеством подаваемого воздуха. Селективность образования АА 85-95%.

Этим способом АА получали до 60-х годов. В 1994 г только 13% получаемого в Западной Европе АА получали из этанола. В США и в Японии этот процесс не используется.

#### 4. Окисление этилена



Окисление этилена до ацетальдегида идет в присутствии хлорида палладия(II). Для реокисления палладия в систему вводят CuCl<sub>2</sub>. Недавно были разработаны новые катализаторы реокисления Pd, содержащие гетерополиоксоаномы (фосфор-, молибден-, ванадийполиоксоанионы). Это позволило повысить селективность и исключить образование продуктов хлорирования.

Оптимальная температура процесса 100-130<sup>0</sup>C, однако, при этом необходимо повышенное давление (0,3-1,1 МПа), чтобы поддерживать реакцию в жидком состоянии. Повышенное давление улучшает и растворимость газов.

Существуют два технологических варианта процесса -- одностадийный и двухстадийный.

В одностадийном процессе в реактор, заполненный катализаторным раствором, подают этилен, кислород и рециркулирующий поток этилена. Реакцию проводят при 120-130<sup>0</sup>C под давлением 0,3МПа. Тепло экзотермической реакции отводится за счет испарения продуктов реакции и воды. Степень превращения этилена за 1 проход 35-45%.

В двухстадийном процессе окисление этилена и регенерацию катализатора проводят отдельно. В этом случае в реактор, заполненный контактным раствором, подают только этилен, который при 105-110<sup>0</sup>C и давлении 1,0 МПа практически полностью превращается в АА. После снижения давления и отделения дистилляцией смеси вода-АА, раствор катализатора регенерируют воздухом при 100<sup>0</sup>C и 1,0 МПа и возвращают на стадию окисления этилена.

Выход ацетальдегида в этом процессе такой же, как и в одностадийном - 95%. Побочный продукт - уксусная кислота.

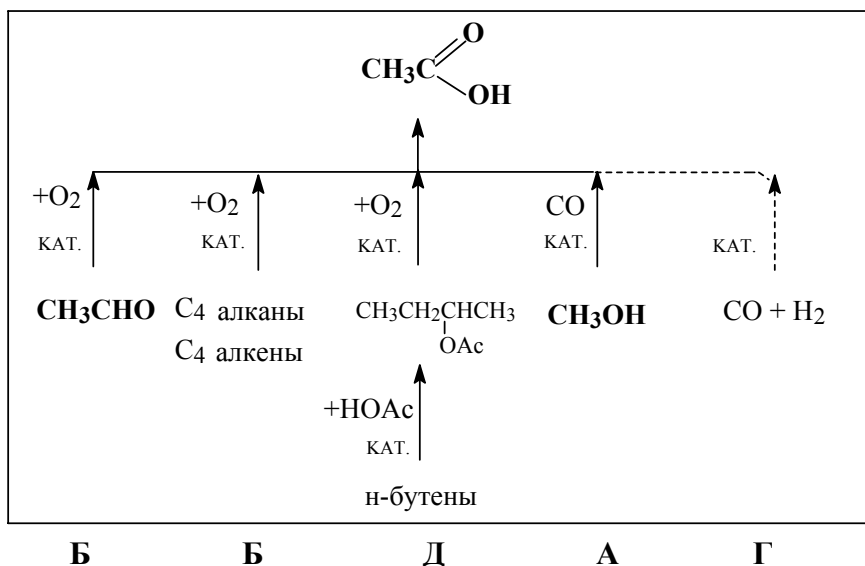
Разработан также вариант гетерогенно-каталитического окисления этилена. Катализатор – хлорид палладия с активаторами на носителе.

Окисление этилена - это основной промышленный способ получения ацетальдегида на сегодня (85% мирового производства).

#### 5. Окисление фракции C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub> углеводородов.

Пропан или пропан-бутановую фракцию окисляют в газовой фазе при 425-460<sup>0</sup>C и давлении 0,7-2,0 МПа. В смеси продуктов окисления содержится АА. В процессе также образуются формальдегид, метанол, уксусная кислота, метилэтилкетон, ацетон и другие продукты. Выделение АА из такой смеси очень трудный процесс. Поэтому практического применения этот способ не нашел.

## УКСУСНАЯ КИСЛОТА (УК)



Объем производства - 6 млн т/год (1994)<sup>2</sup>. Мировое производство уксусной кислоты в 1999-2009 году будет расти в среднем на 2,9% в год.

Крупнейшие производители в 1999 г - страны Северной Америки -37,6%. Крупные компании производители: Hoechst Celanese (24%), British Petroleum Chemicals (12%), Hüls, UCC, Bayer.

Основные области потребления уксусной кислоты – производство винилацетата (в 1995 г - 43% общего использования), эфиров уксусной кислоты и ацетилцеллюлозы (13%). Этилацетат, а также н-бутил, изобутил и метилацетат используются в качестве растворителей для красок и смол. Ацетилцеллюлозу используют для получения волокон, пленок и красок.

Уксусную кислоту также используют в качестве растворителя в производстве терефталевой кислоты (12%). По прогнозу ежегодный прирост мирового спроса на терефталевую кислоту составит 7-8% в год.

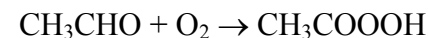
Соли уксусной кислоты, например, ацетаты Na, Pb, Al, Zn вспомогательные агенты при производстве тканей, красок, кожи, в медицине.

Хлоруксусную кислоту (получают хлорированием УК) используют для получения карбоксиметилцеллюлозы.

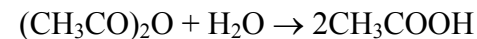
В некоторых странах УК до сих пор получают при брожении этанол содержащих растворов (из пищевого уксуса) или сухой перегонкой древесины. Например, в Индонезии 33 тыс т/год УК получают из этанола, полученного ферментацией тростникового сахара. Однако основную часть УК получают синтетическими методами.

### 1. Процесс окисления АА в УК.

Это тоже цепная реакция, которая протекает в три стадии. Сначала образуется надуксусная кислота, которая, реагируя со второй молекулой ацетальдегида, дает уксусный ангидрид и воду.



В результате гидратации уксусного ангидрида (третья стадия) получается уксусная кислота.



Надуксусная кислота является нестойким соединением, способным легко распадаться с выделением большого количества тепла.



Поэтому накопление большого количества надуксусной кислоты в продуктах реакции может привести к взрыву. Для предотвращения взрыва окисление ацетальдегида проводят с большим избытком последнего и в присутствии катализаторов, которые должны обеспечивать протекание всех стадий с одинаковой скоростью. Соли железа, меди и кобальта ускоряют окисление ацетальдегида в надуксусную кислоту. Применение ацетата марганца способствует восстановлению надуксусной кислоты. Реакцию проводят при 60-80<sup>0</sup>С и давлении 0,3-1,0 МПа. Выход > 90%. Побочные продукты CO<sub>2</sub>, муравьиная кислота, метилацетат, метанол, метилформиат, формальдегид.

Способ получения уксусной кислоты окислением ацетальдегида применяется в промышленности с начала XX века. Разработка альтернативных способов получения уксусной кислоты (окислением углеводородов или карбонилированием метанола) привела к постепенной замене этого метода. Однако, ряд фирм (UCC в США, Daicel в Японии, British Celanese в Англии) продолжают получать УК из ацетальдегида.

## 2. Прямое окисление углеводородов

Другой промышленный способ получения УК – прямое окисление (жидкофазное) углеводородов: н-бутана, н-бутена или легкой бензиновой фракции C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>. Это радикально-цепной процесс.

При некаталитическом окислении бутана кислородом при 180<sup>0</sup>С и давлении 1,5-2,0 МПа получают ряд продуктов окисления - УК, метилэтилкетон, муравьиную и пропионовую кислоты. Степень превращения бутана из-за взрывоопасности процесса не поднимают выше 10-20%. Фирма UCC в Техасе получает 230 тыс т/год УК этим способом.

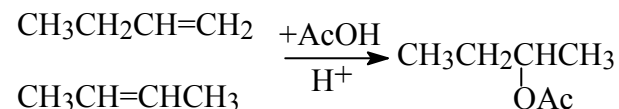
Фирма Celanese проводит процесс окисления бутана при 175<sup>0</sup>С и давлении 5,4 МПа в присутствии ацетата Со. После выделения УК часть

побочных продуктов возвращают в реактор для их дальнейшего окисления, а часть выделяют. По этой технологии на заводе в Нидерландах получают 130 тыс т/год УК.

Фирма Hüls разработала способ получения УК окислением н-бутилена. Процесс проводят в растворе УК при 200<sup>0</sup>С и небольшом давлении в присутствии катализатора – ванадаты титана и олова. Для обеспечения взрывобезопасности процесс проводят в большом избытке пара. Выделение УК из разбавленного раствора требует больших энергетических затрат. Степень конверсии бутена в этом процессе - 75%, селективность - 73%.

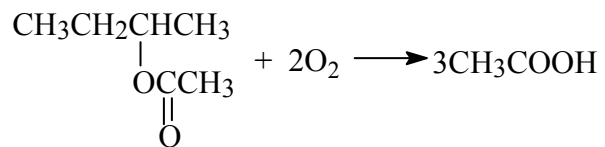
Двухстадийный процесс получения УК окислением н-бутенов разработан фирмой Bayer. После удаления бутадиена из C<sub>4</sub>-фракции, из смеси 1-бутена и 2-бутенов получают 2-ацетоксибутан.

### а) Стадия получения 2-ацетоксибутана



Присоединение УК проводят при 100-120<sup>0</sup>С и давлении 1,5-2,5 МПа в присутствии катионообменных смол. Вследствие присоединения AcOH по правилу Марковникова образуется только один продукт - 2-ацетоксибутан.

### б) Окисление 2-ацетоксибутана



На следующей стадии 2-ацетоксибутан окисляют в УК (некаталитический процесс) при 200<sup>0</sup>С и 6,0 МПа. Селективность процесса 60%. В промышленности этот метод не используется.

Процесс окисления легкой фракции бензинов (15-95<sup>0</sup>С, состав C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>) был разработан фирмой Distillers-BP. Некаталитический процесс окисления воздухом проводят в жидкой фазе при 160-200<sup>0</sup>С и давлении 4,0-5,0 МПа. Механизм получения УК – радикально-цепной. Наряду с УК образуются муравьиная и пропионовая кислоты, а также небольшое количество янтарной кислоты. Также в процессе образуется ацетон. В зависимости от условий проведения от 0,35 до 0,75 т побочных продуктов образуется на 1 т УК. Уксусную кислоту по технологии Distillers-BP получают в Англии (220 тыс т/год), Франции (30 тыс т/год), Японии (15 тыс т/год), в странах СНГ (35 тыс т/год).

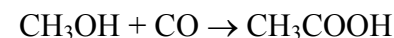
В целом, получение УК из дешевых фракций углеводородов или из бутана является перспективным. Основные трудности связаны с выделением большого числа побочных продуктов.

Интересно отметить, что долгое время процессы окисления бутана до уксусной кислоты пытались проводить в газовой фазе, что было естественно, так как бутан в обычных условиях газ, а тем более при температурах, при которых его можно окислять (140-300<sup>0</sup>С). При этом в реакционной смеси образовывалось огромное количество различных продуктов: уксусная и муравьиная кислота, метилэтилкетон, диацетил, метил- и этилацетаты, бутилацетат, бутанол, кетоспирт, гидропероксиды, ацетон, ацетальдегид, формальдегид, метанол, этанол, СО, СО<sub>2</sub>. При

проведении процесса окисления в жидкой фазе выход целевых продуктов существенно повышается: до ~60% по уксусной кислоте и ~ 20% - по метилэтилкетону. Резкое изменение селективности процесса при изменении агрегатного состояния связано с тем, что концентрация реагентов в жидкой фазе в 1000 раз больше, чем в газовой фазе, и вероятность взаимодействия пероксидного радикала с молекулой бутана значительно выше. В газовой фазе пероксидный радикал изомеризуется другими путями<sup>18</sup>.

### 3. Карбонилирование метанола

Процесс получения УК из метанола и СО был предложен фирмой BASF в 1913 г.



Проблемы сильной коррозии препятствовали промышленной реализации этого процесса. В конце 50-х гг. был разработан Mo-Ni сплав – Хастеллой. И в 1960 г фирмы Reppe и BASF запустили этот процесс. Процесс катализирует CoI<sub>2</sub>. Реакция идет в жестких условиях: T=250<sup>0</sup>С, P=70 МПа. Селективность процесса 90% в расчете на метанол и 70% в расчете на СО. В процессе образуется небольшое количество побочных продуктов – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ОН, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COOH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>СНО, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>СНО, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>ОН. Система очистки УК от примесей состоит из 5 ректификационных колонн.

В 1968 г фирма Monsanto разработала новую каталитическую систему - Rh, промотированный йодом, которая позволяет получать уксусную кислоту в более мягких условиях: давление 3 МПа, температура 180<sup>0</sup>С. Выход УК по метанолу - 99%, по СО - 90%. Основные побочные продукты СО<sub>2</sub> и Н<sub>2</sub>. Этот процесс был запущен в 1970 г в Техасе.

Большинство современных технологий используют этот метод получения УК: завод в Техасе - 150 тыс т/год; в Японии (Daicel Chemical) - 150 тыс т/год; в Западной Европе (Rhône-Poulenc) - 225 тыс т/год.

#### Новые разработки:

4. Использование родия в качестве катализатора карбонилирования метанола ограничено небольшим объемом его производства (8 т/год). В связи с этим ряд фирм занимается разработкой новых катализаторов на основе Ni, Pt. Фирма BP разработала новый процесс с использованием ацетата иридия, позволяющим существенно повысить производительность процесса (процесс «Cativa»)¹⁹. Несколько мелких заводов (мощностью от 20 до 75 тыс. т/год) уже получают УК новым способом (Texas City (США), Ulsan (Южная Корея), Hull (Великобритания)). BP планирует запустить эту технологию на новых производствах в Корее и Китае.

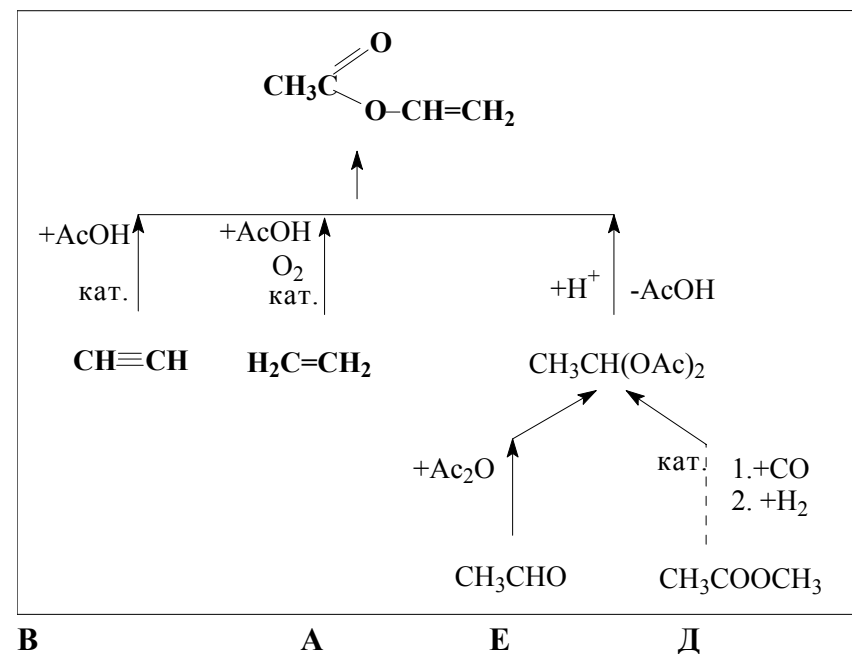
#### 5. Получение УК из синтез газа

Фирма UCC разработала новый способ получения УК из синтез-газа. При пропускании смеси CO и H₂ над гетерогенным родиевым катализатором образуется ряд продуктов: УК, АА, этанол.

Фирма Hoechst также разработала процесс получения УК из синтез газа. При проведении процесса в присутствии катализатора Rh-Yb-Li/SiO₂ кислородсодержащие C₂ продукты образуются со скоростью 200г/л.час. Процесс проводят при 290°C и давлении 5,0 МПа. Технология процесса отрабатывается на пилотной установке.

6. Из синтез-газа также можно получать метилформиат, и изомеризовать его в УК.

### ВИНИЛАЦЕТАТ (ВА)

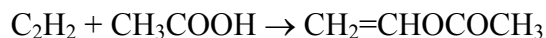


Мировое производство – 3,8 млн т/год (1995)². Производство находится на стабильном уровне. Производители: Hoechst (1 млн т/год), Celanese, Du Pont, Union Carbide, US Industrial Chemicals Co (USI), Bayer, Nippon Foseikagaku.

Применение: винилацетат легко полимеризуется с образованием поливинилацетата, который используется в производстве дисперсий для красок. Значительную часть ВА превращают в поливиниловый спирт. Поливиниловый спирт - исходный материал для производства клеев (США и Западная Европа), и волокон (Япония); его используют для отделки тканей и получения бумажного клея. При взаимодействии

поливинилового спирта с альдегидами образуются поливинилацетали. Эти продукты тоже находят практическое применение. Поливинилбутираль, например, используется в качестве промежуточного слоя при производстве бесколочного стекла.

1. **Синтез ВА из ацетилена** (винилирование уксусной кислоты ацетиленом)

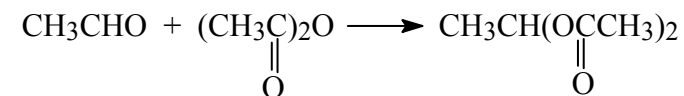


С использованием в качестве катализатора  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 / \text{AU}$ , реакция идет в паровой фазе при  $170\text{-}220^\circ\text{C}$ <sup>11</sup>. При степени конверсии 60-70% селективность образования ВА по уксусной кислоте – 95-99%, по ацетилену – 92-95%. Для повышения выхода ВА процесс ведут при мольном избытке ацетилена к уксусной кислоте (3,5-5:1). Ввиду высокой экзотермичности процесс проводят в трубчатом контактном аппарате, который охлаждается теплоносителем, циркулирующим в межтрубном пространстве. Процесс можно проводить в кипящем слое катализатора.

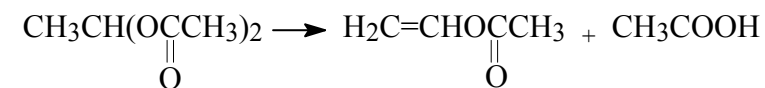
Побочные продукты этилидендиацетат, ацетон и ацетальдегид. Небольшое количество ВА полимеризуется.

Несмотря на то, что процесс отличается высокой селективностью, простым контролем за реакцией, незначительной стоимостью катализатора, использование догостоящего ацетилена привело к тому, что этот процесс почти не используется. В 1994 году только 9% ВА производимого в странах Восточной и Западной Европы и в Азии были получены из ацетилена<sup>2</sup>. В США такие производства больше не используются.

2. **Синтез на основе ацетальдегида**



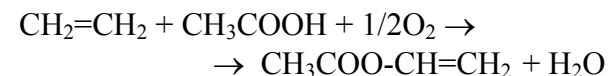
Ацетальдегид реагирует с уксусным ангидридом при  $120\text{-}140^\circ\text{C}$  в жидкой фазе с использованием  $\text{FeCl}_3$  в качестве катализатора<sup>2</sup> с образованием этилидендиацетата (1,1-диацетоксиэтана).



Этилидендиацетат затем разлагается до винилацетата и уксусной кислоты при  $120^\circ\text{C}$  в присутствии кислотного катализатора.

Этот способ, разработанный в свое время фирмой Celanese, также почти не используется (только в Индии и в Китае остались эти производства).

3. **Синтез ВА из этилена** (реакция Моисеева) – наиболее широко используемый синтез.



Этот процесс можно проводить как в жидкой, так и в газовой фазе (первый не нашел практического применения)<sup>2</sup>.

**При жидкофазном** процессе реакция осуществляется в среде уксусной кислоты в присутствии  $\text{PdCl}_2$  и  $\text{CuCl}_2$  в качестве катализатора. Реакция идет при  $110\text{-}130^\circ\text{C}$  и давлении 3,0-4,0 МПа. Селективность ВА по этилену - 83%. Повышение концентрации воды в ходе реакции

приводит к образованию большого количества ацетальдегида. Также побочно образуются  $\text{CO}_2$ , муравьиная кислота, щавелевая кислота, бутен и хлорсодержащие вещества.

Присутствие  $\text{Cl}^-$  иона и муравьиной кислоты делают реакционный раствор агрессивным. Поэтому большую часть оборудования приходилось делать из титана. Из-за проблем, связанных с коррозией фирма ICI закрыла производство через несколько лет эксплуатации.

2. **Газофазный** процесс синтеза винилацетата (Фирмы Hoechst и US Industrial Chemicals Co.) из этилена, уксусной кислоты и кислорода катализируют металлические палладий и золото, нанесенные на пористый носитель<sup>2</sup>. Введение ацетатов щелочных металлов увеличивает активность и селективность катализатора.

Реакцию проводят в трубчатом реакторе с неподвижным слоем катализатора при  $175\text{-}200^\circ\text{C}$  и давлении  $0,5\text{-}1,0$  МПа. Из-за взрывоопасности содержание кислорода в смеси ограничено, поэтому конверсия этилена около 10%. Степень конверсии уксусной кислоты 20-35%. Селективность ВА по этилену - 94%, по уксусной кислоте - 98-99%. Основной побочный продукт  $\text{CO}_2$ .

В газофазном процессе получения ВА, в отличие от жидкофазного, не идет образование ацетальдегида. Кроме того, проблемы коррозии в этом процессе нет. Поэтому оборудование делают из нержавеющей стали.

В 1996 г окислительным ацетоксилированием этилена получали около 88% ВА.

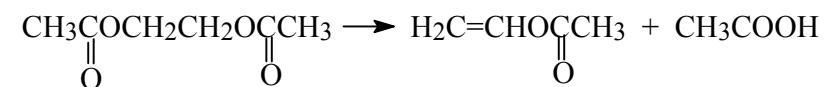
Фирма BP Chemical построила установку для получения 250 тыс тонн в год ВА с применением реактора с кипящим слоем. Благодаря применению данного реактора размер инвестиций снижается на 30%, а

продолжительность его эксплуатации между операциями регенерации катализатора увеличивается в 2 раза. Сырье – УК, этилен, кислород. Процесс идет при давлении  $0,8\text{-}1,0$  МПа и температуре  $150\text{-}200^\circ\text{C}$ . Выход на УК - 99%, на этилен - 92-94%. Катализатор - палладий на носителе с промоторами<sup>20</sup>.

### Новые разработки:

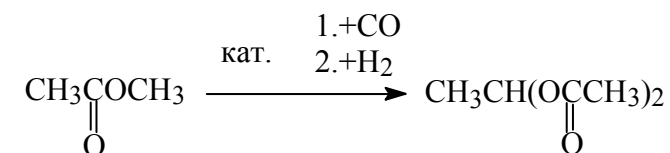
#### 4. Синтез ВА из 1,2-диацетоксиэтана

Новый способ получения ВА пиролизом 1,2-диацетоксиэтана разработан фирмой Halcon<sup>2</sup>. 1,2-диацетоксиэтан получают в процессе получения гликоля окислением этилена в растворе уксусной кислоты.



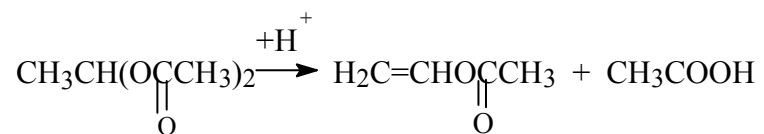
Степень превращения 1,2-диацетоксиэтана - 20% при  $535^\circ\text{C}$ . Селективность по ВА - 87%.

#### 3. Синтез ВА из метилацетата



Другой процесс, разработанный фирмой Halcon, состоит из стадий карбонилирования и гидрирования метилацетата до 1,1-диацетоксиэтана в присутствии  $\text{RhCl}_3/\text{CH}_3\text{I}$  и 3-пиколина при  $150^\circ\text{C}$  и давлении 7 МПа.

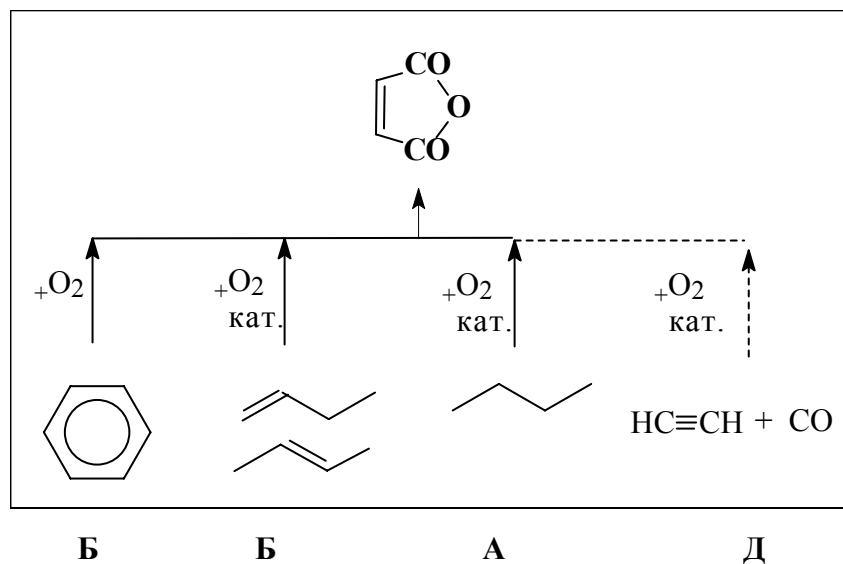
Стадию элиминирования винилацетата проводят в жидкой фазе в присутствии кислоты и при 170°C.



Селективность по ВА - 87%, степень конверсии 1,1-диацетоксиэтана - 70%<sup>2</sup>.

### МАЛЕИНОВЫЙ АНГИДРИД (МА)

Мировое производство - 1269 тыс т/год (1999г)<sup>21</sup>. Крупнейшие производители Sisas, Huntsman, Mitsubishi, Monsanto, Amoco, BP Denka, Halcon, Sohio.

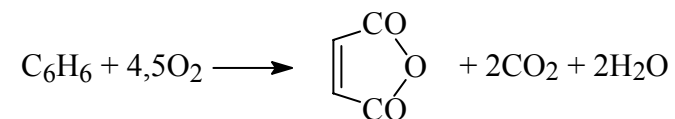


Основные области потребления. Большая часть МА (40-60%) используется в производстве ненасыщенных полиэфирных смол (производство армированных пластиков)<sup>2</sup>. Он также используется при приготовлении добавок к смазочным маслам (5%), в качестве мономеров при получении некоторых сополимеров (6%) (в частности, сополимеров стирола). Около 10-15% МА используют для производства транс- изомера – фумаровой кислоты и яблочной кислоты. МА служит исходным сырьем для получения 1,4-бутандиола, тетрагидрафурана (ТГФ). Малеиновый ангидрид используют для производства пестицидов (их применяют на рисовых полях, табачных плантациях). Основные потребители – США и промышленно развитые страны. Растет его потребление в странах Азиатско-Тихоокеанского региона.

В промышленности малеиновый ангидрид получают из бензола (Huntsman и Amoco) или из н-бутана в реакторе с кипящим слоем<sup>21</sup>.

#### 1. Окисление бензола

Первый промышленный способ получения малеинового ангидрида (МА) – окисление бензола.



В настоящее время для окисления бензола используют ванадиймолибденооксидные катализаторы с различными добавками (P, Na, K, Ni, Fe, Co). Окисление бензола проводят при температуре 400-450°C и давлении 0,2-0,5 МПа. Степень превращения бензола - 85-95%, селективность образования МА - 60-65% (в ряде патентов сообщается о селективности 75%).

Процесс ведут на стационарном слое катализатора (13000 трубок в реакторе диаметром 5 м) или в реакторах с псевдооживленным слоем катализатора. Для предотвращения образования взрывоопасных смесей реакцию проводят в избытке воздуха (массовое соотношение бензол:воздух ~1:30)<sup>22</sup>. Для выделения МА реакционный газ охлаждают ниже температуры конденсации МА. При этом удается выделить 50-60% МА. Оставшийся продукт улавливают водой. Образовавшуюся малеиновую кислоту превращают в ангидрид дегидратацией в колонне либо в тонкослойном испарителе. Для стадии дегидратации используют оксилон в качестве экстрактивного агента.

Есть сообщения о том, что фирма SAVA Ftalital (Италия) получает 70 тыс т/год малеинового ангидрида по технологии фирмы Alusuisse-UCB. Использование улучшенной каталитической системы позволяет проводить процесс при 355-365<sup>0</sup>С с селективностью образования МА - 95%. Более подробной информации о процессе не сообщается.

## 2. Окисление бутана

Более современный способ получения малеинового ангидрида – **окисление бутана**. В 1991г 36% малеинового ангидрида в мире получали из бензола. Остальное количество из н-бутана.



Катализатором окисления бутана, как правило, являются смешанные оксиды ванадия и фосфора, промотированные оксидами Fe,

Cr, Ti, Co, Ni, Mo. Процесс ведут при температуре 400-450<sup>0</sup>С, и давлении 0,1-0,3 МПа. В качестве окислителя используют воздух или смесь молекулярного кислорода с инертным газом. Степень конверсии бутана – 80%, селективность образования МА – 70%<sup>23</sup>. Процесс окисления бутана в малеиновый ангидрид проводят в стационарном или кипящем слое катализатора. Реакция сильно экзотермична и температура реакции сильно влияет на активность катализатора и селективность процесса. Максимальная концентрация бутана в смеси с воздухом составляет 1,8% (в реакторе со стационарным слоем катализатора)<sup>24</sup>. Это необходимо для предотвращения образования взрывоопасных смесей. В реакторах с псевдооживленным слоем катализатора улучшается отвод тепла. Кроме того, псевдооживленный слой является еще и дефлегматором. Поэтому максимально допустимая концентрация бутана в исходном газе - 4%.

Низкие концентрации бутана создают большие сложности с выделением малеинового ангидрида. При промышленной реализации процесса используют абсорбционный метод улавливания ангидрида водой или органическими растворителями, адсорбционный метод поглощения паров МА твердыми абсорбентами.

## Новые разработки

### Окисление бутана

Фирма “Du Pont” предложила другую технологию процесса окисления бутана<sup>24</sup>. Уникальность этой технологии в том, что процесс окисления бутана происходит в одном реакторе, а процесс окисления самого катализатора – в другом. Процесс проводят с циркулирующей катализатора. Катализатор – оксиды ванадия и фосфора. Схема процесса окисления выглядит следующим образом. В нижнюю часть вертикальной

реакционной колонны (РК) подается бутан и катализатор. В РК бутан селективно окисляется до МА. Из верхней части РК реакционная смесь поступает в сепаратор – стриппер, где восстановленный катализатор отделяют от продуктов реакции и направляют для окисления в зону с кипящим слоем; регенерированный катализатор возвращают в цикл. Небольшое количество кислорода подается в зону окисления бутана для предотвращения дезактивации катализатора.

Разделение процессов окисления бутана и окисления катализатора позволило проводить процесс при концентрации бутана до 25% (мол).

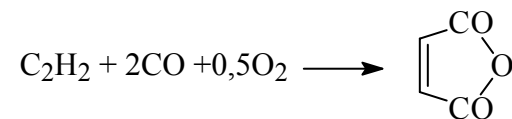
Процесс проводят при температуре 360–420<sup>o</sup>C, и давлении 0,2МПа. При степени конверсии бутана 50%, селективность процесса ~ 70-75%.

Преимущества этой технологии обусловлены высокой концентрацией продукта в паре и конструкцией реактора. Новый реактор позволяет проводить процесс в режиме близком к идеальному вытеснению, что в свою очередь позволяет оптимизировать окислительное состояние катализатора, и работать при невысокой конверсии, заворачивая не прореагировавший бутан в рецикл.

Фирма также разработала способ приготовления стойкого к истиранию катализатора, что позволило вводить в носитель 5-10% оксида кремния (раньше SiO<sub>2</sub> добавляли 30-50%). Дело в том, что SiO<sub>2</sub> повышает стойкость к истиранию, но понижает селективность процесса.

В 1996 году фирма “Du Pont” построила в Астурии (Испания) промышленную установку получения малеинового ангидрида по новой технологии. Малеиновый ангидрид затем переводят в малеиновую кислоту, которую в свою очередь гидрируют непосредственно в ТГФ. Мощность нового реактора около 80 тыс т/год. Это на сегодняшний день крупнейший в мире реактор для окисления бутана<sup>24</sup>.

### 3. Окислительное карбонилирование ацетилена



Процесс проводят в присутствии гомогенного катализатора PdBr<sub>2</sub>-LiBr- органический растворитель (нитрил или кетон)<sup>25</sup>. Введение фталоцианиновых комплексов Co или Fe позволяет значительно снизить парциальное давление кислорода в системе, что необходимо для обеспечения взрывобезопасности процесса.

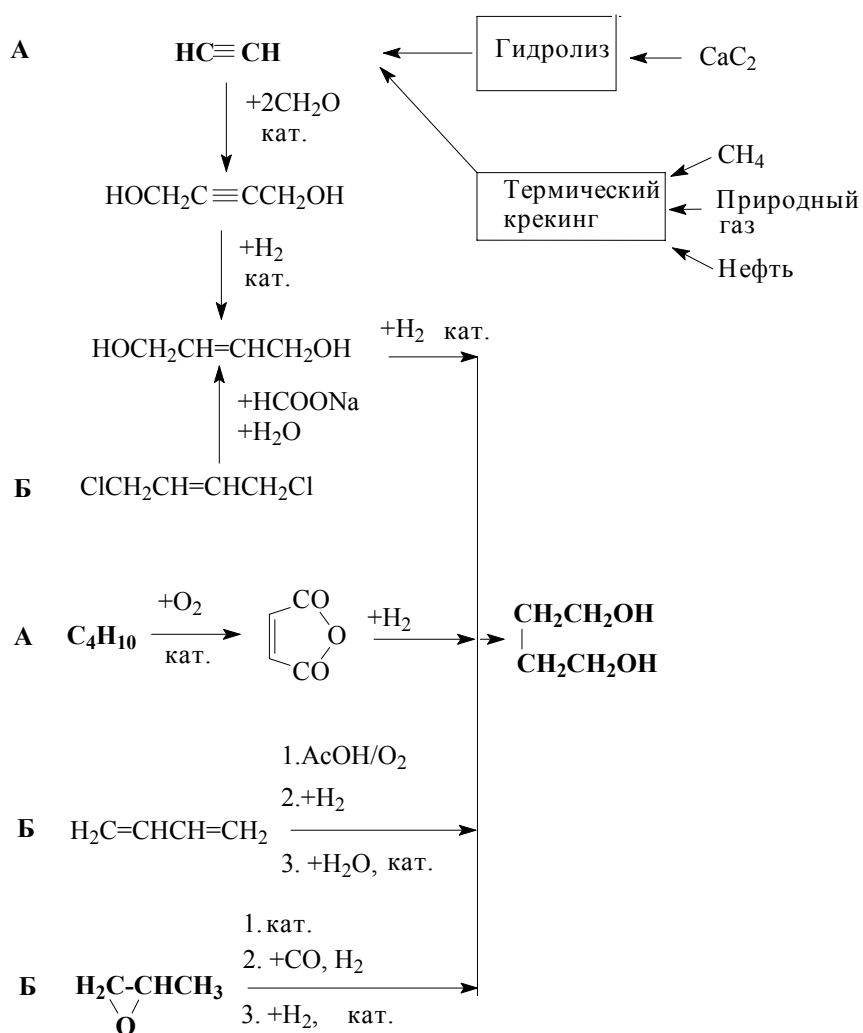
Показатели этого процесса: производительность по МА ~ 40г/л.час, селективность 80%.

Разрабатываются варианты технологии (с введением окислителя – переносчика кислорода), позволяющие полностью разделить потоки ацетилена и кислорода. Процесс синтеза МА будет идти в одном аппарате, а регенерация катализатора – в другом.

Недостатки этой технологии – использование дорогого катализатора и трудность выделения МА из контактного раствора.



## БУТАНДИОЛ (БД)



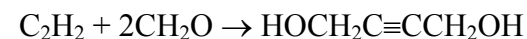
Мировое производство - 620 тыс т/год (1996 г)<sup>26</sup>. Рынок растет со скоростью 4,5% в год. И в 2002 г мощности по выработке составят ~1,2 млн тонн в год<sup>27</sup>. Крупнейшие производители: BASF, GAF/Hüls, Arco Du Pont, Sisas, Mitsubishi.

Бутандиол используется при производстве тетрагидрофурана (36%), полибутилентерефталата (32%),  $\gamma$ -бутиролактона (14%), полиуретанов (12%) (волокно «Спандекс»), сополимерных полиэфиров (3%). Ожидается рост потребления полибутилентерефталата, применяемого в качестве конструкционного материала в электротехнике, автомобилестроении. Растет спрос и на ТГФ (интермедиат в производстве спандекса).

### 1. Метод Реппе

Традиционно БД получали по методу Реппе из ацетилена и формальдегида (1930 г). Этот процесс состоит из двух стадий: получение бутиндиола и его гидрирование в бутандиол.

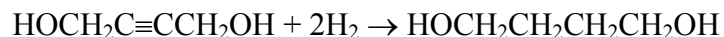
#### а) Синтез бутиндиола



В промышленных условиях синтез бутиндиола проводят на предложенном Реппе катализаторе, который содержит до 15% соединений меди (ацетиленид меди) и до 4% оксида висмута, нанесенных на SiO<sub>2</sub> или силикат Mg<sup>28</sup>. Соединения висмута предотвращают образование купрена – продукта полимеризации ацетилена. Реакция идет под давлением ацетилена в водном растворе формалина (10-35%) при температуре 100-110<sup>0</sup>С и давлении 0,5-0,8 МПа. Селективность образования бутиндиола по ацетилену – 80%, по формальдегиду >90%.

Проведение процесса под давлением усложняет технологию и увеличивает взрывоопасность.

б) Стадия гидрирования бутиндиола до бутандиола.



Для гидрирования бутиндиола в бутандиол используют катализаторы Ni-Cu-Cr на кизельгуре. Процесс проводят при температуре 180-200°C и давлении 28 МПа)<sup>11</sup>. Селективность образования БД 95% в расчете на 1,4-бутиндиол.

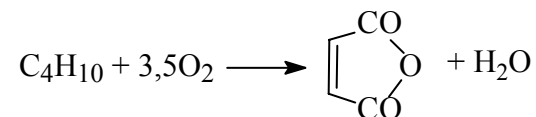
До 1992 года почти все (90%) промышленные установки производили БД по методу Реппе<sup>2</sup>. И сейчас более половины мощностей работает на ацетилене. Это часть предприятий фирмы BASF (280 тыс т/год), Du Pont. Главный недостаток этого метода - использование дорогого карбидного ацетилена – может быть устранен применением ацетилена, полученного термоокислительным пиролизом метана. Кроме того, разрабатываются процессы, работающие при атмосферном давлении, в которых используются мелкодисперсные катализаторы, суспендированные в реакционной жидкости. В частности, фирма Linde строит новую установку для получения БД по методу Реппе при низком давлении.

## 2. Бутандиол из бутана

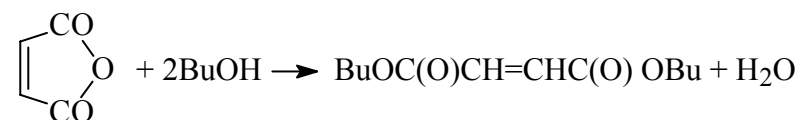
Альтернативный способ получения БД основан на использовании бутана. Это комбинированный метод – окисление бутана в газовой фазе в МА, перевод МА в эфиры и последующее гидрирование эфиров в один из трех продуктов или их смесь: БД,  $\gamma$ -бутиролактон (БЛ), тетрагидрофуран (ТГФ). Себестоимость БД при этом примерно в два раза ниже, чем БД, получаемого по методу Реппе с использованием дешевого ацетилена. Но

строительство новых установок требует существенных капитальных затрат.

а) Окисление бутана в МА (см. выше)

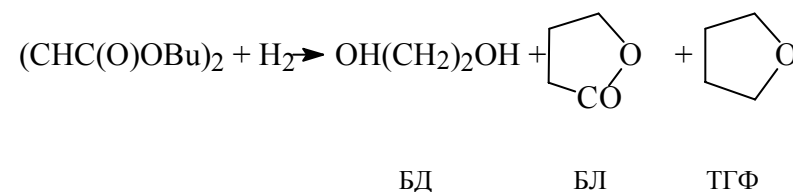


б) Стадия этерификации МА



МА этерифицируют спиртами C1-C4 в отсутствии катализатора при температуре 70-250°C. Если в качестве катализатора использовать ионообменную смолу, то процесс можно проводить при более низкой температуре 65-135°C.

в) Стадия гидрирования малеатов в бутандиол



Диэфиры МК можно гидрировать в смесь БД, БЛ, ТГФ на катализаторе - оксиды Cu и Zn. Для того чтобы получить бутандиол с высоким выходом, процесс нужно проводить при высоком давлении и

низких температурах. Но так как диэфиры и БЛ могут полимеризоваться в условиях гидрирования, то высокая селективность получения БЛ из диметилмалеата недостижима. Поэтому предлагается проводить процесс в две стадии: 1) из диметилмалеата получать  $\gamma$ -бутиролактон при высокой температуре и низком давлении; 2)  $\gamma$ -бутиролактон гидрировать в 1,4-бутандиол при низкой температуре и высоком давлении.

Фирмы ICI и UCC предлагают получать смесь  $\gamma$ -бутиролактона, 1,4-бутандиола и тетрагидрофурана гидрированием малеатов на Ni катализаторе. Степень превращения МА 100%. В зависимости от условий проведения реакции получают смесь с различным соотношением БЛ:БД от 10:1 до 1:3<sup>2</sup>.

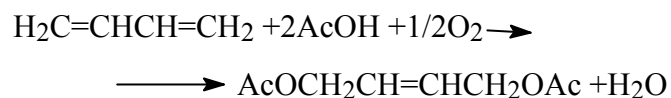
Гидрирование  $\gamma$ -бутиролактона до 1,4-бутандиола проводят при давлении 12 МПа и температуре 250<sup>0</sup>С на катализаторе Ni-Co-ThO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. Степень превращения бутиролактона - 100%, селективность - 98%<sup>2</sup>.

В настоящее время фирмы Sisas, BP Amoco получают 1,4-бутандиол из бутана. Идет активное внедрение этой технологии. Ожидается, что в 2002 г этим способом будут производить 400 тыс т/год БД. Существенное преимущество процесса - гибкость технологии. Процесс позволяет получать либо БД, либо смесь БД и БЛ, либо ТГФ.

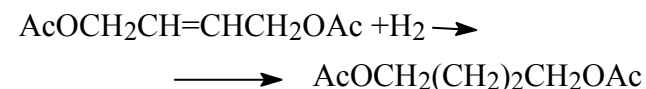
### 3. Процесс синтеза БД из бутадиена

Фирма Mitsubishi получает 1,4-бутандиол и тетрагидрофуран ацетоксилированием бутадиена.

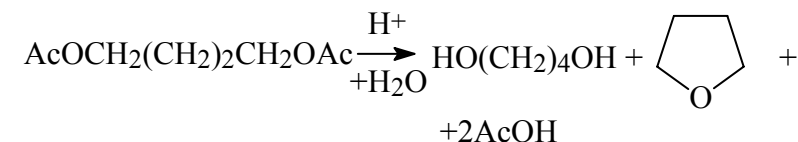
#### а) Ацетоксилирование бутадиена



#### б) Гидрирование 1,4-диацетоксибутена



#### в) Стадия гидролиза



На первой стадии бутадиен и уксусная кислота превращаются в 1,4-диацетокси-2-бутен с селективностью 90%<sup>2</sup>. Реакцию проводят в жидкой фазе при 70<sup>0</sup>С и давлении 7 МПа в присутствии катализатора Pd/C, промотированного Sb, Bi, Se Te.

Стадию гидрирования также проводят в жидкой фазе при 60<sup>0</sup>С и давлении 5,0 МПа. Селективность стадии - 98%.

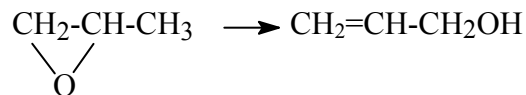
На третьей стадии 1,4-диацетоксибутан гидролизуют в присутствии катионообменных смол. В зависимости от температуры и времени пребывания получают смесь, содержащую различные количества БД и ТГФ. Суммарная селективность - 90%. Суммарный выход на бутадиен - 85%.

Фирма Mitsubishi получает 20 тыс т/год бутандиола по этой технологии<sup>2</sup>. Фирма BASF строит завод в Корее для производства БД по этой технологии. Дело в том, что в Корее бутан облагается большим налогом (используется в качестве топлива) и технология с использованием бутадиена оказалась более рентабельной<sup>27</sup>.

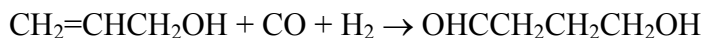
#### 4. Синтез бутандиола из аллилового спирта

Фирма Lyondell (Arco) использует процесс, в котором оксид пропилена каталитически изомеризуется в аллиловый спирт, который затем гидроформируется и гидрируется в БД.

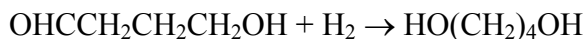
а) *Изомеризация оксида пропилена в аллиловый спирт*



б) *Гидроформилирование аллилового спирта до гидроксибутиральдегида*



в) *Восстановление гидроксибутироальдегида до 1,4-бутандиола*

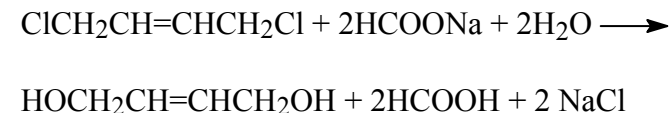


По данным фирмы Kuraray Co. Ltd. стадию каталитического взаимодействия аллилового спирта с синтез-газом катализируют соединения родия. Катализатор эффективен в течение длительного периода времени. Выход БД – 78%. В процессе также образуются побочные продукты - н-пропанол (3%) и 2-метил-1,3,-пропандиол (12%)<sup>29</sup>.

Этот процесс работает в Роттердаме (115 тыс. т/год). На новой установке фирмы Lyondell будет использоваться улучшенный катализатор, что позволит увеличить (по сравнению с Роттердамом) выход на 10-15% и снизить капитальные затраты на 15-20%<sup>27</sup>.

#### 5. Получение БД из 1,4-дихлорбутена-2.

1,4-дихлорбутен-2 получают в качестве побочного продукта при синтезе хлоропрена из бутадиена. Фирма Toyo Soda разработала процесс гидролиза 1,4-дихлорбутена-2 до 1,4-бутендиола<sup>2</sup>.



Гидролиз проводят в присутствии избытка формиата Na при 110<sup>0</sup>С. Степень конверсии - 100%, селективность около 90%. Прямой гидролиз приводит к образованию продукта поликонденсации 3-бутен-1,2-диола.

Стадию гидрирования бутендиола до бутандиола проводят на Ni/Al катализаторе при 100<sup>0</sup>С и давлении 27 МПа.

Фирма Toyo Soda получает по этой технологии 7 тыс т/год 1,4-бутандиола.

#### Новые разработки

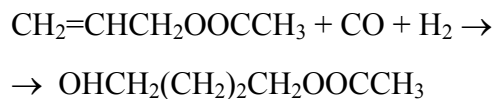
##### Метод Реппе

а) *Стадия синтеза бутиндиола*

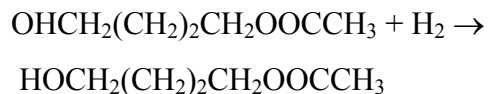
Использование катализатора синтеза метанола CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CuO ~53%, ZnO ~26%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ~5,5%) позволяет получать бутин-2-диол-1,4 из ацетилена и формальдегида с выходом 91% при 95<sup>0</sup>С и атмосферном давлении. Этот катализатор активнее и стабильнее катализатора с висмутом<sup>30</sup>.

#### 6. Получение бутандиола из аллилацетата

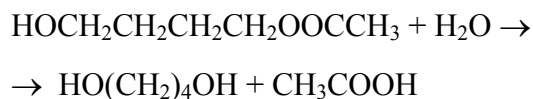
а) *Карбонилирование аллилацетата*



б) Восстановление ацетоксиальдегида



в) Гидролиз ацетоксиспирта

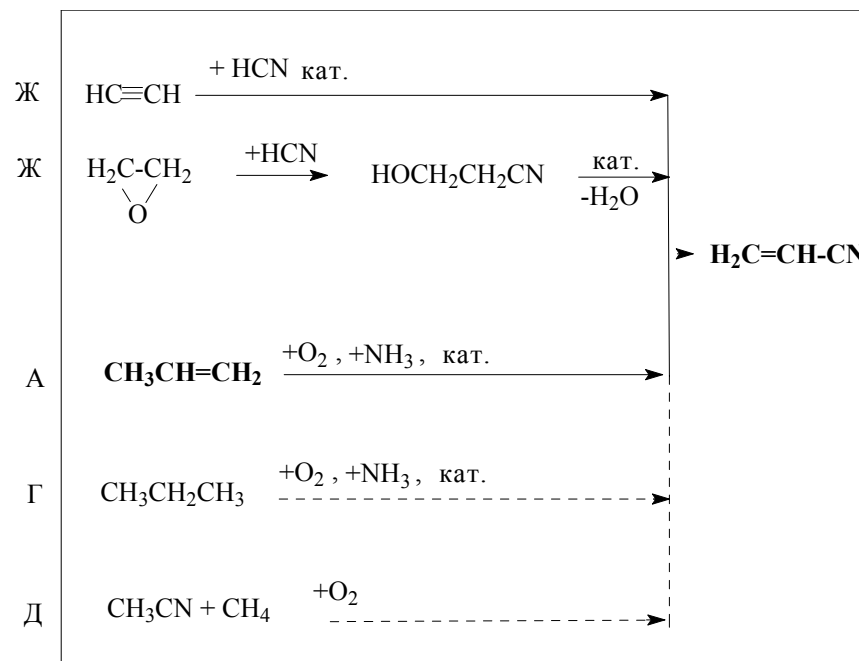


Процесс фирмы General Electric основан на гидрокарбонилировании аллилацетата синтез-газом на родиевых катализаторах с последующим восстановлением ацетоксиальдегида и гидролизом ацетоксиспирта до 1,4-бутандиола. Однако низкая селективность реакции гидрокарбонилирования не позволила осуществить промышленную реализацию этого процесса.

Новые процессы были разработаны с целью исключить использование ацетилена. В качестве сырья в них используются малеиновый ангидрид, н-бутан или бутадиев. Разработаны также процессы, позволяющие получать производные без выделения БД. Например, фирмы Du Pont и Gijio- получают ТГФ по цепочке: н-бутан – МА – ТГФ. Фирма Sisas работает по схеме: МА – ТГФ - БЛ – N-метилпирролидон<sup>26</sup>.

На новых установках в качестве сырья будет использоваться н-бутан и МА. Однако предполагается построить установки, использующие пропиленоксид и бутадиев.

### НИТРИЛ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ (НАК)



Мировое производство – 4,8 млн т/год (1998 г)<sup>31</sup>. Крупнейшие производители: BP Chemical, Asahi Chemical, Sterling Chemical, Soluta, BASF, Eni Chem.

Объем потребления НАК определяется, главным образом, потребностью в акриловом волокне и акрилонитрилбутадиевстироле.

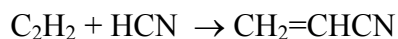
Таблица 4

## Области применения НАК

Область применения (90-е годы), %	в мире	в США
ПАН-волокно (полиакрилонитрильные волокна)	61	25
АБС-САН- полимеры (акрилонитрилбутадиенстирол)	19	28
Адиподинитрил	9	30
Нитрильный каучук	4	4
Акриламид	4	6

С 1981 г спрос на волокна и полимеры почти не растет (растет спрос на полиэфирные и полиамидные волокна, полипропилен). Перспективная область применения – производство акриламида. Кроме того, НАК используют в качестве полупродукта в органическом синтезе – спирты, амины, амиды, альдегиды и кетоны легко присоединяются по двойной связи нитрила акриловой кислоты с образованием различных продуктов. Реакция цианоэтилирования широко применяется в фармацевтической промышленности и в производстве красок.

### 1. Гидроцианирование ацетилен.

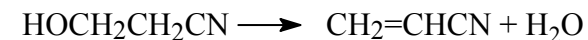
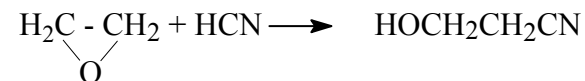


Жидкофазное гидроцианирование ацетилен (один из первых промышленных способов получения НАК) проводят на катализаторе следующего состава:  $\text{CuCl}$  –30%,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  –15%,  $\text{HCl}$  –3%,  $\text{H}_2\text{O}$  – 52% <sup>11</sup>.

Побочные продукты – винилхлорид, ацетальдегид, лактонитрил, винилацетилен, хлоропрен и сукцинонитрил. Основные трудности процесса заключаются в удалении образующихся примесей, а также в необходимости постоянной регенерации катализатора, так как при превращениях побочных продуктов появляется смолообразная масса, дезактивирующая катализатор. Выход НАК составляет 75-80% по ацетилену и 85-90% по синильной кислоте.

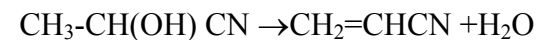
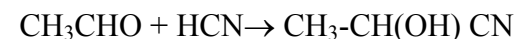
### 2. Получение НАК из оксида этилена и синильной кислоты

Самый ранний (1952-1970) способ основан на превращении оксида этилена (ОЭ) в этиленциангидрин с последующей дегидратацией последнего в НАК.



Первая стадия процесса идет в присутствии едкого натра или алифатических аминов при 55-60<sup>0</sup>С и давлении около 0,3МПа. Дегидратацию этиленциангидрина проводят на твердых дегидратирующих катализаторах (оксид алюминия, оксид магния, боксит) при 180-280<sup>0</sup>С <sup>32</sup>.

### 3. Получение НАК из ацетальдегида и синильной кислоты



Процесс идет через образование нитрила молочной кислоты, который затем дегидратируют при температуре 600-700<sup>0</sup>С в присутствии Н<sub>3</sub>Р<sub>0</sub><sup>4</sup><sup>2</sup>.

Процессы получения НАК с использованием синильной кислоты в качестве реагента – это устаревшие методы, в настоящее время в промышленности эти способы почти не используются.

#### 4. Окислительный аммонолиз пропилена (процесс фирмы Sohio)

Метод используется в промышленности с 1960 г.



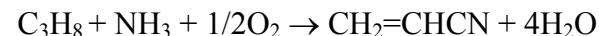
Окислительный аммонолиз пропилена (каталитическое аммоксидирование) осуществляют в «кипящем» слое катализатора. Наибольшее применение нашли катализаторы на основе молибдата, фосформолибдата и ванадиймолибдата висмута. Эти соединения используют в чистом виде или нанесенными на носители (обычно силикагель, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, кизельгур). Процесс осуществляют под давлением 0,2 МПа, при температуре 450-500<sup>0</sup>С. Примерно стехиометрические количества исходных веществ пропускают через реактор. Выход акрилонитрила достигает 70-80% в расчете на превращенный пропилен. На 1000 кг акрилонитрила образуется 30-40 кг ацетонитрила, 140-180 кг HCN<sup>22</sup>.

Окислительный аммонолиз пропилена - это основной промышленный способ производства НАК (более 95% мощностей). На 53 установках в 19 странах мира получают НАК этим способом<sup>33</sup>.

#### Новые разработки:

#### 5. Окислительный аммонолиз пропана

Ряд фирм (Monsanto, Power Gas, BP, ICI) занимается разработкой новой технологии получения НАК непосредственно из пропана. В литературе приводятся лишь отрывочные сведения об этом процессе.



Есть данные о том, что процесс проводят при температуре 485-520<sup>0</sup>С, с селективностью около 30%.

Фирмы Mitsubishi и BOC Sases (США) сообщают, что им удалось значительно повысить показатели этого процесса. Использование новых металлоксидных катализаторов позволит поднять выход до 60-75%, что близко к выходу, характерному для действующих технологий с использованием пропилена. Но так как пропилен в 2-3 раза дороже пропана, то стоимость продукции сильно снизится. Процесс опробован в небольшом масштабе, планируется сначала пуск пилотной установки, а через несколько лет - промышленной технологии<sup>34</sup>.

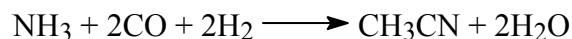
В 1996 г BP Chemical ввела в действие демонстрационную установку, работающую по новому каталитическому процессу получения НАК непосредственно из пропана, аммиака и воздуха в кипящем слое катализатора. Преимущества этого процесса – снижение себестоимости НАК на 30%, высокие выходы ценных продуктов, уменьшение количества отходов<sup>35</sup>.

#### 6. Окислительное метилирование ацетонитрила.

В процессах получения НАК окислительным аммонолизом пропана или пропилена образуется большое количество ацетонитрила. Его можно использовать самостоятельно в качестве растворителя, но

потребность в растворителе невелика. Поэтому целесообразно получать из него НАК<sup>10</sup>. Кроме того, ацетонитрил может быть получен окислительным аммонолизом пропана, бутана или легких фракций бензина.

Фирма Monsanto разработала процесс получения ацетонитрила из синтез газа и NH<sub>3</sub>.

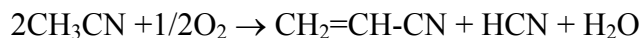


Процесс идет при 350-600<sup>0</sup>С и давлении 3,5 МПа в присутствии катализаторов оксидов Мо и Fe, промотированных Mn, Sr, Ba, Ca или щелочными металлами. Селективность образования ацетонитрила 85%.

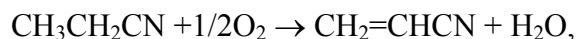
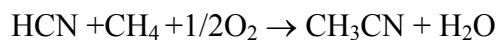
Непосредственным продуктом окислительного метилирования ацетонитрила является пропионитрил, который в условиях реакции дегидрируется в НАК.



Параллельно протекает реакция диспропорционирования ацетонитрила:

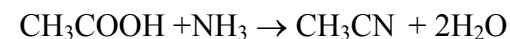
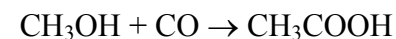


Реакционная смесь содержит кроме акрилонитрила (60-65%) пропионитрил (7%) и синильную кислоту (20-25%). Последние могут быть направлены в рецикл. При этом протекают реакции:



в результате которых, побочные продукты превращаются в акрилонитрил, не накапливаясь в системе. Выход НАК по ацетонитрилу - 90-95%. Процесс ведут при 750<sup>0</sup>С (это радикальный процесс), и атмосферном давлении. Степень конверсии ацетонитрила - 25-30%. Селективность с учетом рецикла 90-95%.

#### 7. НАК из метанола



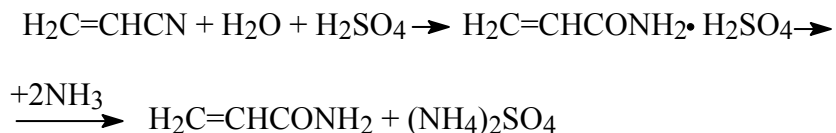
В этом случае предполагается метанол карбонилировать до уксусной кислоты, из которой в свою очередь можно получить ацетонитрил<sup>10</sup>. Конверсия и селективность реакции получения ацетонитрила из уксусной кислоты близки к 100%.

## АКРИЛАМИД

Акриламид используется в качестве мономера для получения полиакриламида, который в свою очередь используется как флокулянт для очистки воды, в производстве бумаги, для производства красок и дисперсий. Акриламид используют для получения полимеров, из которых изготавливают катеторы и искусственные органы человека, катализаторы для удаления NO и диоксинов из газовых и жидких отходов.



### 1. Гидролиз акрилонитрила до акриламида



В методе, разработанном фирмой Mitsui-Toatsu<sup>2</sup>, на первой стадии получают акриламидсульфат, который при взаимодействии с аммиаком дает акриламид (селективность ~80%) и сульфат аммония. Недостаток этого процесса – образование кислого сульфата аммония.

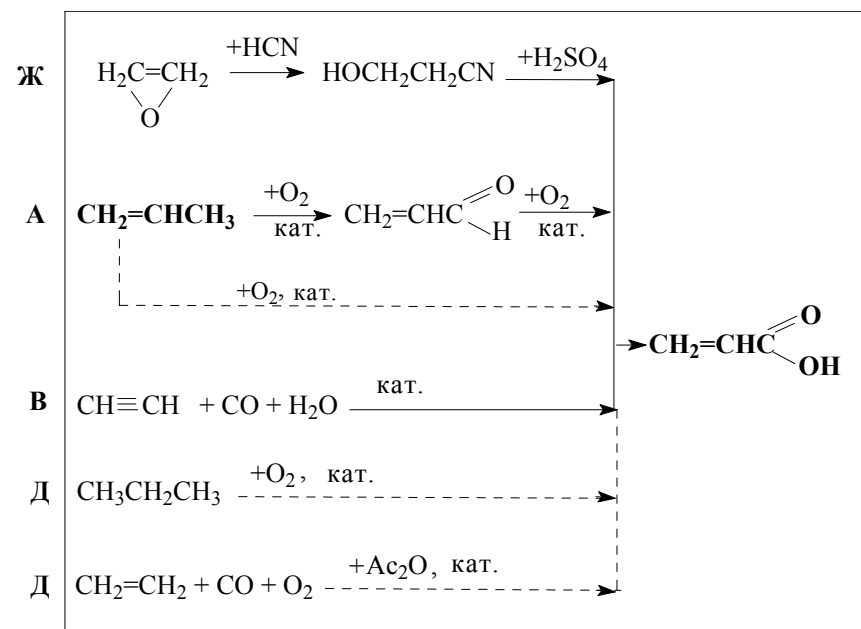
Ряд фирм Суанамид, Dow, Mitsui Toatsu и Mitsubishi Chemical занимаются разработкой гетерогенных катализаторов для процесса гидратации НАК. Например, фирма Mitsui Toatsu проводит процесс на катализаторе медь - Реня при 80-120<sup>0</sup>С. Степень конверсии НАК 60-80%, селективность 96%. Этим способом получают 32 тыс т/год акриламида.

Фирма Mitsubishi Chemical получает 45 тыс т/год акриламида на медь - хромовом катализаторе.

Разработаны новые способы получения акриламида - биотехнологический гидролиз. В 1985 фирма Nitto Chemical Industry запустила процесс, в котором водный раствор акрилонитрила (2-5%) гидролизуется почти со 100% выходом в акриламид в присутствии энзимов при 20<sup>0</sup>С и атмосферном давлении. В настоящее время мощность этого производства 20 тыс т/год.

В России акриламид также получают в результате биотехнологического гидролиза. Ученые из Московского государственного центра генетики и из Саратовского института химии и технологии полимеров разработали другой штамм микробов, эффективно катализирующих этот процесс<sup>4</sup>.

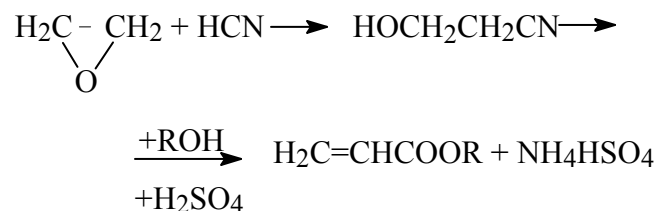
### АКРИЛОВАЯ КИСЛОТА (АК)



Мировое производство - 2,0 млн т/год (1994г)<sup>2</sup>. Основные производители: BASF, DOW Chemical, Sohio, Nippon Shokubai, Mitsubishi Petrochemical, Sumitomo Chemical Celanese.

Акриловая кислота - базовый продукт для получения акриловых дисперсий (полиакриловая кислота используется в качестве эмульгаторов, как водных растворов, так и синтетических латексов), полимерных суперабсорбентов (впитывают большое количество влаги). Производные акриловой кислоты используются в производстве красок, герметиков, ковровина, подгузников, ванн, и др. Спрос на акриловую кислоту и ее производные растет ежегодно на 4-5%. За рубежом быстро растет потребление акрилатов для выпуска абсорбентов.

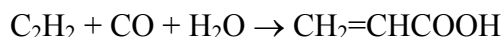
### 1. Получение АК из оксида этилена и синильной кислоты.



На первой стадии из оксида этилена и HCN в присутствии основания получают гидроксупропионитрил (циангидрин), который затем при взаимодействии со спиртом и стехиометрическим количеством H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> превращается в эфир акриловой кислоты. Этот метод использовался до 1971 г.<sup>2</sup>

Недостатки этого метода применение токсичной синильной кислоты и невысокая атомная селективность процесса за счет образования побочного продукта – кислого сульфата аммония.

### 2. Метод Реппе (с 1939 г)



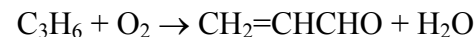
В качестве катализатора процесса гидрокарбосилирования ацетилен обычно используют карбонилы Ni. В зависимости от количества катализатора и лигандов процесс может быть стехиометрическим, полукаталитическим и каталитическим. Каталитический процесс протекает при температуре 160-200<sup>0</sup>С и давлении 4,5-5 МПа. В оптимальных условиях (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>:CO = 0,9, растворитель – тетрагидрофуран, катализатор – Ni(CO)<sub>4</sub>-CuBr<sub>2</sub>-HBr) выход акриловой

кислоты составляет 87-90% в расчете на ацетилен и 85% в расчете на CO<sup>11</sup>.

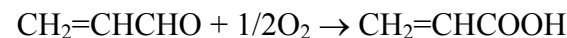
Фирма BASF до сих пор часть АК (60 тыс т/год) получает этим способом.

### 3. Окисление пропилена в акриловую кислоту

*а) Окисление пропилена в акролеин*



*б) Окисление акролеина в акриловую кислоту*



Окисление пропилена в АК можно проводить в одну или в две стадии. Но так как катализаторы и оптимальные условия проведения двух реакций различны, то обычно используют двухстадийный процесс. На стадии окисления пропилена в акролеин в качестве катализатора используют сложные оксидные катализаторы Bi, P, Mo с различными добавками (например, Fe или Co). Процесс окисления проводят при 330-370<sup>0</sup>С в присутствии пара и воздуха под давлением 0,1-0,2 МПа. Продукты реакции сразу направляются во второй реактор, где при температуре 260-300<sup>0</sup>С происходит дальнейшее окисление акролеина в акриловую кислоту. Катализаторы второй стадии оксиды Mo, промотированные, V, W, Fe, Ni, Mn, Cu. Степень конверсии пропилена и акролеина около 90%, селективность образования АК на пропилен –85-90%<sup>2</sup>.

Показатели одностадийного процесса окисления хуже – выход 50-60%.

Некоторые традиционные процессы получения акриловой кислоты модифицированы в настоящее время так, что продуктом реакции является непосредственно эфир. Если в реакции образуется кислота, то ее

этерифицируют соответствующим спиртом в присутствии кислотного катализатора ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  или катионообменных смол) при 100-120 $^\circ\text{C}$ .

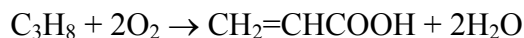
### Новые разработки

#### Окисление пропилена в АК

Фирма Du Pont и Atochem разработали процесс получения АК, основанный на системе реакторов с перемещающимся слоем катализатора. Нововведение касается первой стадии процесса получения АК – окисления пропилена в акролеин. До последнего времени Atochem использовала реакторы с трубчатым неподвижным слоем катализатора. В новой технологии поток исходного сырья – пропилен/пар/азот и висмут молибденовый катализатор подают вместе при 346 $^\circ\text{C}$  и 0,14 атм в верхнюю секцию реакционной колонны. Кислород в системе отсутствует, что позволяет применять высокие концентрации пропилена, не опасаясь воспламенения. Кислород или воздух используется в реакторе регенерации катализатора, где восстановленный катализатор вновь окисляется перед рециркуляцией<sup>36</sup>.

#### 4. Окисление пропана в акриловую кислоту

Этот метод пока только разрабатывается.

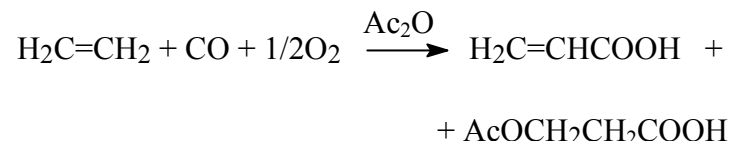


Использование V-Zn-P-оксидных катализаторов в процессе окисления пропана в АК позволяет получать АК при температуре 340 $^\circ\text{C}$  с высокой селективностью - 81%. Выход - 14,8%<sup>37</sup>.

Также есть сообщения, о том, что высокие показатели (степень конверсии пропана и селективность по акриловой кислоте) могут быть получены при использовании катализатора – оксиды никеля, молибдена,

теллура, фосфора. Оксиды теллура и фосфора повышают степень конверсии пропана и селективность, вода ингибирует распад продуктов.

#### 5. Окислительное карбонилирование этилена



Компания Union Oil разработала в начале 70-х годов способ получения АК окислительным карбонилированием этилена в присутствии  $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2$ <sup>2</sup>. Реакцию проводят в среде уксусной кислоты (растворитель) и уксусного ангидрида (водоотнимающий агент). Селективность АК и  $\beta$ -ацетоксипропионовой кислоты по этилену достигает 85%.

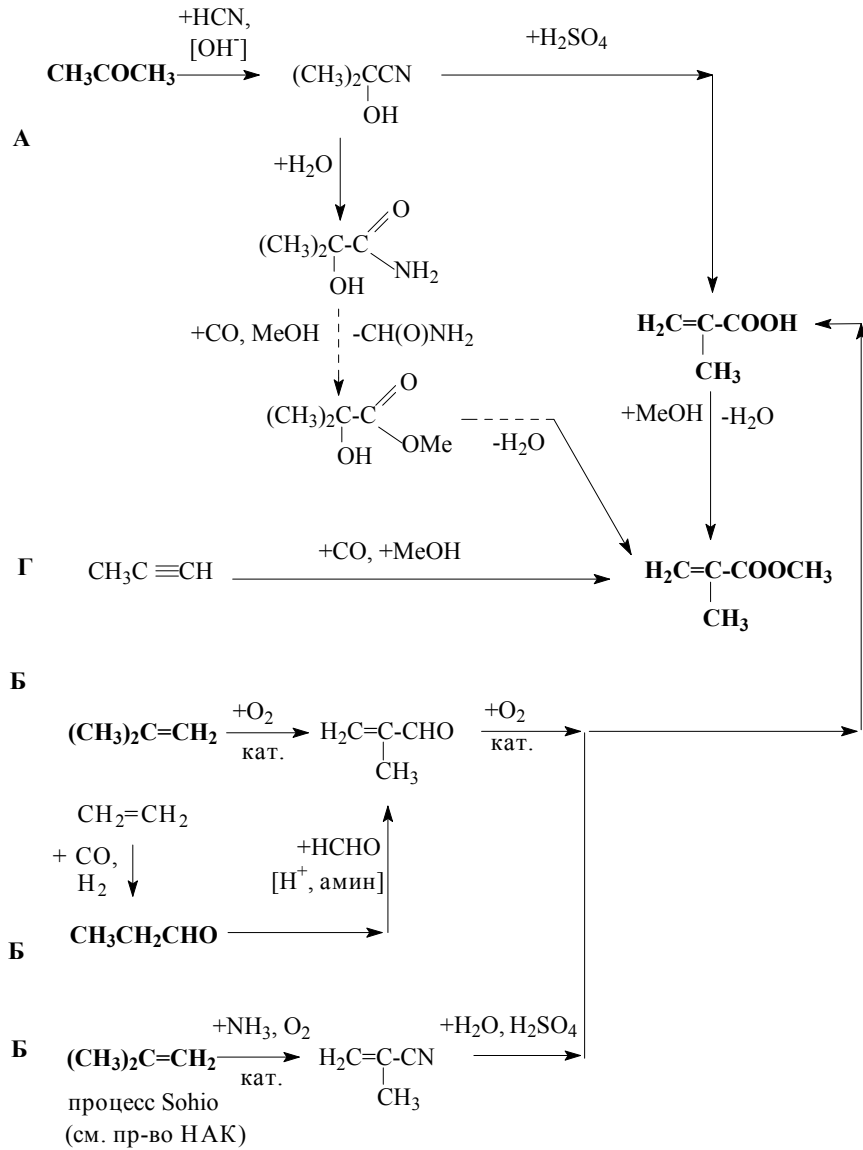
### МЕТИЛМЕТАКРИЛАТ (ММА)

Мировое производство – 2,2 млн т/ год (1995 г)<sup>2</sup>. Основные производители Ineos Acrylics (США и Великобритания), Rohm and Haas (Техас), Rohm (ФРГ), Cyro Industries (США).

ММА используется для производства плексигласа (оргстекла) – прочного и химически стабильного пластика (в США - 33%), для производства покрытий, чернил и клеящих веществ (в США - 24%). Метилметакрилат в виде сополимеров используется для производства красок, устойчивых к действию света и погоды.

Промышленные методы получения метилметакрилата

- 1) Ацетонциангидринный.
- 2) Окисление изобутена (или трет-бутилового спирта) с последующей этерификацией (Mitsubishi Rayon, Nippon Shokubai).

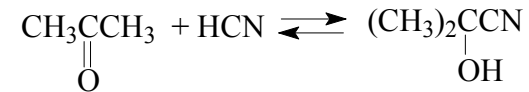


- 3) Конденсация формальдегида и пропаналя до метакролеина с последующими окислением и этерификацией (BASF).
- 4) Окислительное аминирование трет-бутилового спирта (или изобутена) до метакрилонитрила с последующими гидролизом и этерификацией (Nissan, Asahi Chemical). Первая стадия процесса аналогична процессу получения НАК.
- 5) Карбонилирование метилацетилена (Shell, ICI).

#### 1. Ацетонциангидринный метод

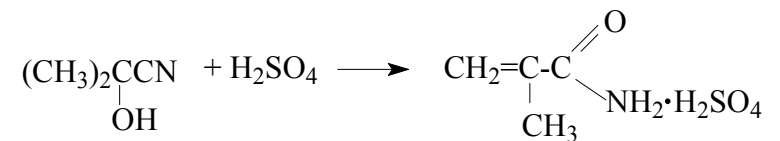
##### а) Стадия получения ацетонциангидрина

Ацетонциангидрин получают из ацетона и синильной кислоты.

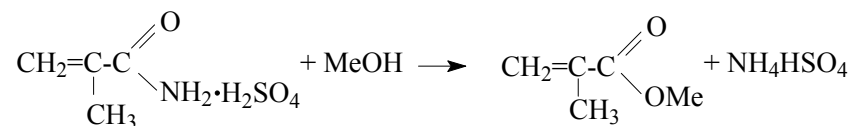


Реакцию проводят при температуре 40<sup>0</sup>С в жидкой фазе. В качестве катализаторов используют гидроксиды щелочных металлов, карбонаты. Селективность образования ацетонциангидрина 92-99% (по HCN) и 90% (по ацетону)<sup>2</sup>.

б) Ацетонциангидрин обрабатывают сначала концентрированной серной кислотой с образованием сульфата метакриламида. Реакцию проводят при 80-140<sup>0</sup>С.



в) Затем проводят *этерификацию амида* водным метанолом.



Общая селективность образования MMA - 77% (по ацетону)<sup>2</sup>.

Недостатки этого процесса связаны с использованием синильной кислоты и образованием большого количества - кислого сульфата аммония, который не находит сбыта.

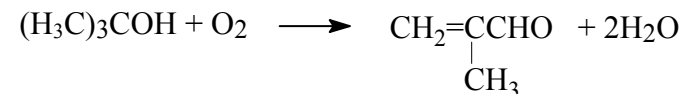
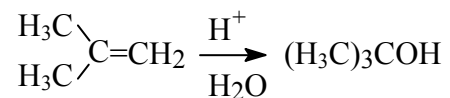
Ацетонциангидринный метод это самый распространенный на сегодняшний день способ получения метилметакрилата (~85% мирового производства).

## 2. Окисление изобутилена

Процесс окисления идет в две стадии:

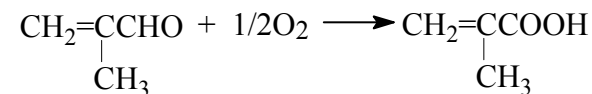
### а) Окисление изобутилена до $\alpha$ -метакролеина

Ряд японских фирм занимаются разработкой двухстадийного процесса окисления изобутена в MMA. В этом процессе изобутилен в смеси с н-бутеном и бутаном гидратируются почти количественно в трет-бутанол. Реакция идет в жидкой фазе в присутствии кислотных катализаторов.



Трет-бутиловый спирт окисляют до метакролеина при 420<sup>0</sup>С и давлении 0,1-0,3 МПа в присутствии катализаторов содержащих Мо, Fe, Ni. Степень превращения трет-бутанола и селективность образования MMA - 94%.

### б) Окисление до метакриловой кислоты



Процесс окисления метакролеина до метакриловой кислоты (в отличие от процесса окисления акролеина в акриловую кислоту) идет плохо. Для получения приемлемых показателей предпринимается ряд мер. Так, для увеличения срока службы катализатора на стадию окисления подают предварительно очищенный (99%) метакролеин. Фирма Escambia занималась разработкой двухстадийного процесса окисления изобутена N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. На первой стадии изобутилен окисляют до  $\alpha$ -гидроксиизомасляной кислоты. На следующей стадии в результате дегидратации получают метакриловую кислоту.

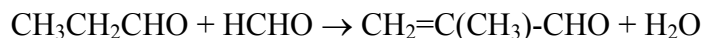
Фирма Japan Methacrylic Monomer Co сообщает о том, что разработан метод окисления, не требующий особой чистоты метакролеина. Стадию окисления альдегида до кислоты проводят при 300<sup>0</sup>С и 0,2-0,3 МПа на оксидах Мо, Р, Sb и W или Мо, Р и V. Степень превращения метакролеина - 89%, селективность - 96%<sup>2</sup>.

В Японии ряд фирм получают метилметакриловую кислоту этим методом.

### 3. Конденсация формальдегида и пропаналя:

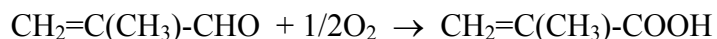
Фирма BASF разработала новый способ получения ММА.

#### а) Синтез метакролеина

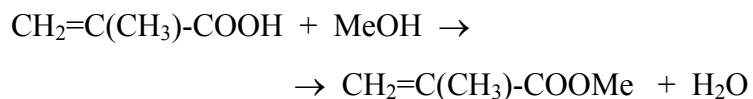


Пропионовый альдегид (который в свою очередь получают гидроформилированием этилена) конденсируют с формальдегидом в присутствии вторичного амина при 160-210<sup>0</sup>С и давлении 4-8 МПа с образованием метакролеина<sup>2</sup>.

#### б) Окисление метакролеина в метакриловую кислоту



#### в) Стадия этерификации



Фирма BASF построила в Германии завод мощностью 40 тыс т/год.

### 4. Карбонилирование метилацетилена

Наиболее перспективным оказался, однако, метод синтеза, разработанный в последние годы фирмой "Shell" (Э. Дрент).

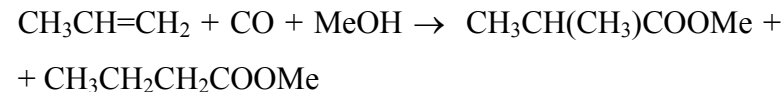


Процесс идет с использованием гомогенного катализатора Pd(OAc)<sub>2</sub> – паратолуосульфокислота. Для улучшения показателей процесса карбонилирования ММА в систему вводят бидентантный лиганд - 2-пиридилдифенилфосфин. Высокая скорость реакции (50000 моль/(г-атом Pd час)), высокая селективность (99,9%), а также мягкие условия реакции (50<sup>0</sup>С, 2-6 МПа) делают этот процесс чрезвычайно привлекательным.

Метилацетилен получают из метилацетилен - алленовой фракции – побочного продукта, выделяемого при получении этилена пиролизом нефтепродуктов<sup>38</sup>.

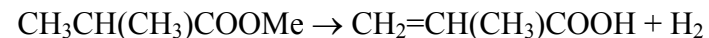
### 5. Синтез из пропилена

#### а) Карбометоксилирование пропилена



Процесс проводят в присутствии гомогенного палладий – фосфорного катализатора, промотированного кислотой.

#### б) Дегидрирование метилизобутирата



Проведение процесса карбонилирования пропилена осложняется образованием смеси изомерных эфиров, а также дезактивацией катализатора вследствие восстановления палладия. Проведенные в ИНХС исследования показали, что стабильное карбометоксилирование пропилена с активностью соответствующей TOF ~ 500 час<sup>-1</sup> и S<sub>МИБ</sub>=60%

достигается при использовании катализатора  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ . Процесс проводят при температуре  $100^\circ\text{C}$  и давлении  $\text{CO}$  3,5-4,5 МПа с использованием стабилизирующих катализатор добавок - промоторов-соединений  $\text{Co}$ ,  $\text{Fe}$  и  $\text{Rh}$ <sup>38</sup>.

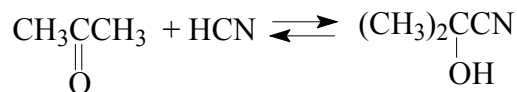
Большую селективность (~70%) можно получить при использовании фосфитных лигандов (активность  $270 \text{ час}^{-1}$ ). Но необходимо найти пути стабилизации этих каталитических систем.

Существуют различные варианты проведения этого процесса. Например, на первой стадии в результате карбонилирования пропилена получают смесь изомеров масляной кислоты. Вторую стадию – дегидрирование изомасляной кислоты – проводят в газовой фазе, при  $400\text{-}450^\circ\text{C}$ , катализатор –  $\text{Mo}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Fe}$  (BASF, Mobil, Mitsubishi).

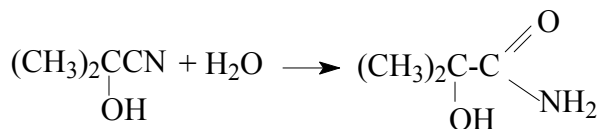
### Новые разработки

Ацетонциангидринный метод - новая версия (Mitsubishi Gas Chemical)

а) Получение ацетонциангидрина

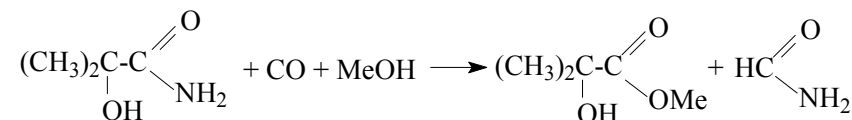


б) Гидролиз нитрила в амид



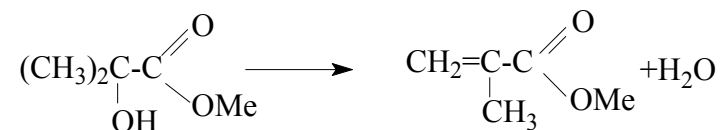
Катализатор - оксид  $\text{Mn}$

в) Карбометоксилирование альфа-гидроксиизобутирамида до формамида и гидроксибутирата (сильно основные анионообменные смолы,  $\text{NaOMe}$ ,  $150^\circ\text{C}$ )



Селективность процесса выше 90%.

г) Дегидратация гидроксиизобутирата ( $150^\circ\text{C}$ , 1-50 МПа)



д) Регенерация синильной кислоты

$\text{HC}(\text{O})\text{-NH}_2 \rightarrow \text{HCN} + \text{H}_2\text{O}$  (газ.фаза,  $\text{Na}$  фожазит,  $230\text{-}300^\circ\text{C}$ ,  $\alpha=99\%$ ).

Технология этого процесса отрабатывается на пилотной установке.

Окисление изобутилена

Фирма “Asahi” создала новую технологию получения метилметакрилата. По этой технологии сначала получают метакролеин (из изобутилена), который окислительно этерифицируют до метилметакрилата. Данный способ наиболее экономичен по сравнению с существующим, в котором из метакролеина получают сначала метакриловую кислоту, затем ее этерифицируют. Фирма строит установку по производству 60 тыс т /год метилметакрилата по новой технологии.

### Карбонилирование метилацетилен

В ИНХС был разработан метод карбометоксилирования аллена в присутствии гомогенного Ru катализатора<sup>40</sup>. Процесс проводят при температуре 130-140<sup>0</sup>С, давлении СО 4-5 МПа. Выход MMA - 85% (мол), селективность ~100%, TOF=700 час<sup>-1</sup>. Но для проведения этого процесса необходима стадия разделения метилацетилен и аллена.

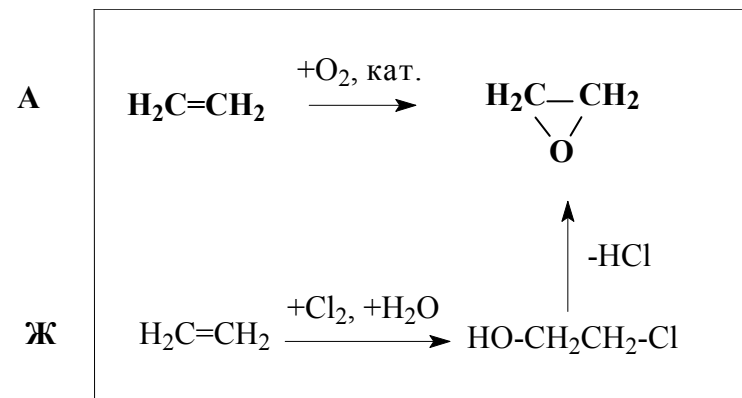
Там же, в ИНХС был разработан новый процесс получения MMA из метилацетилен - алленовой фракции, не требующий выделения и разделения этих компонентов. Процесс катализируют комплексы палладия с фосфиновыми лигандами. В этом случае в образовании продукта участвуют метилацетилен и аллен, а остальные компоненты фракции – пропан и пропилен инертны. Условия процесса: 95<sup>0</sup>С, давление СО 0,4 МПа, среда – метанол, выход MMA до 65%, региоселективность - 98,6%. Побочный продукт - метилкротонат<sup>41</sup>.

Каталитические системы карбометоксилирования могут быть рециркулированы после отделения растворителя и продукта дистилляцией и использованы многократно.

## **ОКСИД ЭТИЛЕНА (ОЭ)**

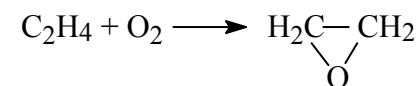
Объем производства ОЭ в 1995 г превысил 11,2 млн т/год<sup>2</sup>. Крупнейшие производители: Union Carbide (UCC), Shell, Eguistar (все Сев. Америка), Sharq (Саудовская Аравия), Mitsubishi (Япония).

Непосредственно оксид этилена используется в небольших количествах в качестве фумигатора при хранении зерна, или в качестве реагента, предотвращающего ферментацию.



Основные направления переработки ОЭ: этиленгликоль (58%), поверхностно-активные вещества (18%), полиуретановые спирты и высшие этиленгликоли (14%), этаноламины (5%).

### **1. Эпоксидирование этилена.**



Процесс идет в присутствии серебряных катализаторов. Реакция образования ОЭ сопровождается побочными реакциями полного окисления этилена и ОЭ до СО<sub>2</sub> и Н<sub>2</sub>О (процессы горения). В качестве окислителя используется воздух или чистый О<sub>2</sub>. Селективность промышленных процессов 65-75% (воздух) и 70-80% (О<sub>2</sub>)<sup>2</sup>.

В промышленности ОЭ получают эпоксидированием этилена в аппарате с трубчатым реактором (несколько тысяч трубок засыпают катализатором). Катализатор содержит 15% Ag нанесенного на носитель. Активность и селективность катализаторов сильно зависит от способа нанесения, от типа носителя. Для уменьшения процессов полного



окисления в реакционную смесь вводят ингибиторы, например, 1,2-дихлорэтан.

В России запущена первая установка (мощностью 2 тыс т/год) для получения ОЭ в реакторе с псевдооживленным слоем катализатора. Основная трудность проведения процесса в таком реакторе связана с истиранием катализатора и уменьшением селективности процесса из-за неидеальности потока (продукты реакции, задерживаясь в зоне окисления, окисляются до  $\text{CO}_2$ ). Процесс проводят с использованием катализатора  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  при температуре 270-290 $^\circ\text{C}$  и давлении 3 МПа. Селективность процесса - 75%, производительность - 600-700 г/(л. час).

Одна из важнейших задач при проведении процесса связана с отводом тепла. Перегрев ведет к уменьшению активности катализатора. Поэтому степень превращения этилена не поднимают выше 8-10%.

При использовании в качестве окислителя кислорода процесс проводят при 250-300 $^\circ\text{C}$  и давлении 1-2 МПа. Содержание кислорода в реакционной смеси 6-8%, этилена - 20-30%. Остальное - инертны: метан, этан или  $\text{CO}_2$ .

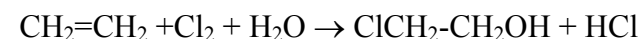
Усовершенствование этого процесса ведется в двух направлениях:

1) повышение выхода ОЭ; 2) уменьшение теплового эффекта процесса за счет уменьшения процессов горения. Ряд фирм пытается усовершенствовать серебряный катализатор, введением различных добавок (Фирма Shell добавляет Cs, Halcon – Ba и Cs, ICI – K и Rb). Есть сообщения о том, что введение щелочных металлов позволяет повысить селективность до 80%, и даже до 94% при использовании  $\text{Rb}/\text{Cs}$ <sup>2</sup> (хотя последняя цифра нуждается в дополнительной проверке).

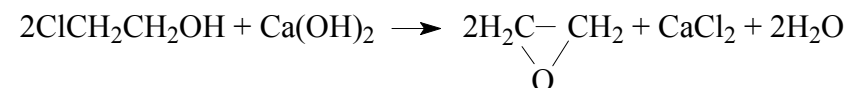
Разрабатываются также методы регенерации катализаторов. Если после нескольких лет работы катализатор обработать солями церия, то селективность увеличивается примерно на 8%<sup>42</sup>.

## 2. Получение ОЭ из этиленхлоргидрина

а) Реакция образования этиленхлоргидрина из этилена и хлора в водной среде идет при  $T=35-50^\circ\text{C}$ . Побочный продукт ДХЭ (~9%).



б) Этиленхлоргидрин превращается в ЭО при нагревании с известковой водой



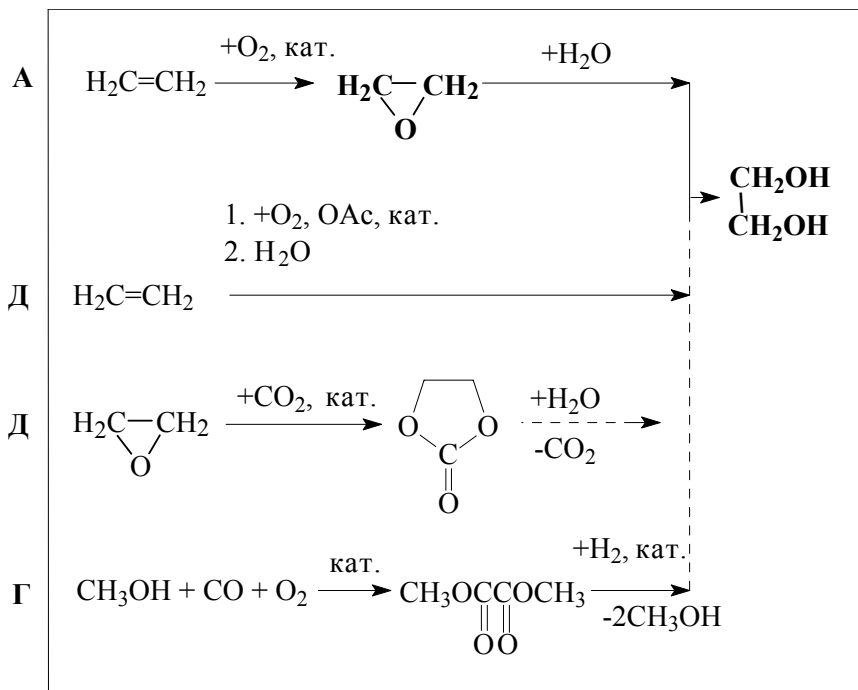
Селективность процесса получения ОЭ около 80% в расчете на этилен. Этот процесс прост в аппаратном оформлении и хорошо изучен, однако имеет ряд недостатков – многостадийность, образование хлорсодержащих побочных продуктов, большие расходы хлора и извести, а также наличие сточных вод. При производстве 100 кг ЭО образуется около 10-15 кг 1,2-дихлорэтана, 7-9 кг 2,2-дихлорэтилового эфира и 300-350 кг  $\text{CaCl}_2$ .

Метод получения ОЭ через этиленхлоргидрин является в настоящее время устаревшим.

## ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ (ЭГ)

Общее производство ЭГ в мире 9,7 млн т/год (1995)<sup>2</sup>. Крупнейшие производители UCC, Shell, Eguistar, Sharq, Mitsubishi.

ЭГ используют для производства антифризов 13%, полиэфирных волокон 53%, упаковки 19%, полиэфирной пленки 5%<sup>43</sup>. Сложные эфиры



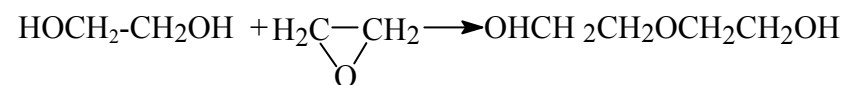
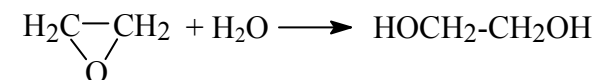
этиленгликоля применяют в качестве пластификаторов, клеев, лаков. Полиэтиленгликоли или их эфиры используют в качестве тормозной жидкости или смазок. Этиленгликоль и терефталевая кислота – исходные вещества в производстве полиэтилентерефталата (ПЭТФ), из которого получают синтетическое волокно – лавсан. Полиэтилентерефталат используется не только для производства волокон, но и для упаковки (одноразовые бутылки для напитков). Этиленгликоль используют для приготовления ряда лекарственных препаратов.

На основе ЭГ получают такие важные продукты как глиоксаль, 1,4-диоксан, диоксалан (1,3-диоксоциклопентан).

Производство антифризов в мире падает, растет потребление ПЭТФ – 10 % в год (это много).

### 1. Получение этиленгликоля гидратацией оксида этилена

Гидратация ОЭ протекает при 140-230<sup>0</sup>С в отсутствие катализатора при давлении 2,0-4,0 МПа и мольном соотношении оксида этилена и воды равном 1:(10-15). Избыток воды нужен для предотвращения образования ди- и триэтиленгликолей.



В присутствии кислотного катализатора (0,5-1% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) процесс проводят при атмосферном давлении и температуре 50-70<sup>0</sup>С. Несмотря на большой избыток воды селективность образования ЭГ около 90%. Другие продукты – диэтиленгликоль (9%), триэтиленгликоль (1%). Общий выход - 95-96%<sup>2</sup>. Требования к качеству этиленгликоля определяется областью его использования. Например, для производства полиэфиров нужен особо чистый ЭГ (99,9%). Поэтому повышение селективности процесса является довольно актуальной задачей.

Процесс проводят в кожухотрубном аппарате. Общая концентрация гликолей в реакционной массе равна 20%. Полученный раствор упаривают (1 Гкал пара высоких параметров на тонну ЭГ при 14 кратном мольном избытке воды). Концентрация ЭГ в упаренном растворе - 90%<sup>43</sup>.



Катализатор – четвертичные соли аммония и фосфора, такие как  $R_4N\text{Hal}$ ,  $R_4P\text{Hal}$ , или  $\text{Ph}_3(\text{PCH}_3)\text{I}$ <sup>42</sup>. В этом процессе не решена проблема выделения продукта и катализатора (для рецикла). Этот метод запатентовала фирма Halcon.

Фирма Техасо заменила стадию гидролиза метанолизом. В этом процессе образуются ЭГ и диметилкарбонат. Диметилкарбонат может быть гидролизован до метанола и  $\text{CO}_2$ , или использоваться для получения изоцианатов и поликарбонатов.

#### 4. ЭГ из синтез - газа.

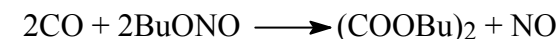
Увеличивается интерес к разработке процессов получения ЭГ из синтез газа. Например, фирма UCC разработала процесс получения ЭГ из синтез газа<sup>2</sup>. Процесс идет в растворе, содержащем карбонил родия, при очень высоком давлении (140-130 МПа) и температуре 125-350<sup>0</sup>С. Кроме ЭГ в процессе образуются 1,2-пропандиол и глицерин. Общая селективность - 70%. Из-за жестких условий проведения процесса и низкой активности катализатора практическое использование этой технологии невозможно.

Разрабатываются также технологии, основанные на использовании метанола или формальдегида, которые в свою очередь получают из синтез - газа.

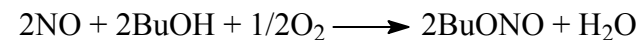
#### 5. Синтез ЭГ окислительным карбонилированием спиртов

Компания Ube Industries разработала процесс окислительного карбонилирования спиртов в соответствующие эфиры щавелевой кислоты (оксалаты)<sup>46</sup>. Дальнейшее гидрирование оксалатов приводит к образованию этиленгликоля.

*а) Стадия синтеза оксалатов.*



Синтез оксалатов проводят в жидкой фазе (в бутаноле или метаноле) в присутствии  $\text{PdCl}_2$  или  $\text{Pd/C}$ . Бутилнитрит окисляет  $\text{CO}$ . Бутилнитрит в свою очередь образуется в результате окисления  $\text{NO}$  кислородом.



Синтез бутилоксалата проводят при 90<sup>0</sup>С и давлении  $\text{CO}$  6 МПа. Селективность процесса - 95% (катализатор -  $\text{Pd/C}$ ). Побочный продукт – дибутилкарбонат. Промышленный процесс получения эфиров щавелевой кислоты работает с 1978 г (компания Ube Industries). Процесс также проводят с использованием других спиртов (например, метанола).

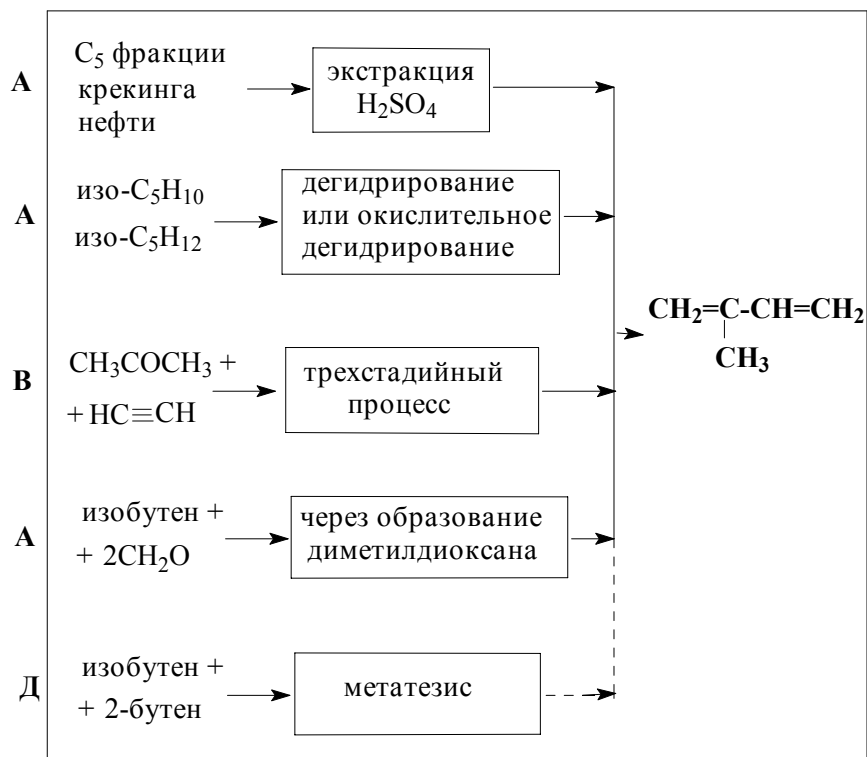
*б) Стадия гидрирования.*

Разработкой стадии гидрирования оксалатов занимается компания UCC<sup>2</sup>.



Стадию гидрирования можно проводить в присутствии оксида рутения (выход 90%). Технология этой реакции пока находится в стадии испытаний на пилотной установке. Вариант получения ЭГ окислительным карбонилированием спиртов представляется очень перспективным.

## ИЗОПРЕН



Мировое производство изопрена в 1995 г составляло 560 тыс т/год<sup>2</sup>. Крупнейшие производители изопрена страны СНГ (180 тыс т/год), а также фирмы - Shell, Arco, Exxon, Goodyear. В России производилась довольно большая часть изопрена. В годы экономического подъема общий объем производства превышал 1 млн т/год. В 90-е годы в промышленности СК отмечался резкий спад, обусловленный кризисным состоянием экономики России.

Изопрен используется для производства 1,4-цис-полиизопренового каучука (от 50 до 80% в разных странах), бутилового каучука (4-40%), увеличивается производство сополимеров (со стиролом или акрилонитрилом).

Синтетический каучук является полной альтернативой натуральному каучуку и, в принципе, предпочтителен в результате возможности целенаправленного регулирования его свойств. Изопреновые каучуки применяются для изготовления практически всех видов резиновых изделий: шин, транспортерных лент, резиновой обуви и др.

### Получение изопрена:

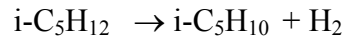
1. **Изопрен выделяют из C<sub>5</sub>-фракций крекинга нефти** экстрактивной ректификацией (с диметилформамидом или ацетонитрилом) или азеотропной ректификацией с п-пентаном. Содержание изопрена в C<sub>5</sub>-фракции - 14-23%. В Японии, в США и в России работают установки по извлечению изопрена из C<sub>5</sub> фракций, средняя мощность которых около 30 тыс т/год.

В России нашли широкое промышленное применение две технологии: двухстадийное дегидрирование изопентана (60%, Нижнекамск, Новокуйбышевск, Стерлитамак, Тольятти) и двухстадийный синтез из изобутилена (C<sub>4</sub>-фракций) и формальдегида через промежуточное получение диметилдиоксана (35-40%, Волжский, Нижнекамск, Тольятти, Чайковский)<sup>47</sup>.

### 2. Дегидрирование изопентана

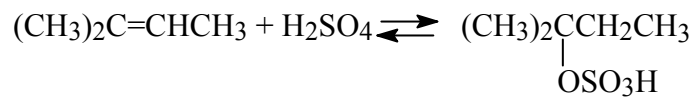
Изопентены можно получать дегидрированием пентана или выделять их из фракции C<sub>5</sub> каталитического крекинга экстракцией 65% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

а) Получение изопентенов (изоамиленов)

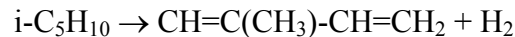


На первой стадии образуется смесь трех изомеров. Процесс ведут в псевдооживленном слое алюмохромового катализатора при температуре 550-560<sup>0</sup>С, и давлении 0,13-0,15 МПа.

б) Экстракция 2-метилбутенов (в основном 2-метил-2-бутена) идет за счет образования эфира серной кислоты, который затем разлагается при 35<sup>0</sup>С<sup>2</sup>.



в) Дегидрирование изоамиленов



Для проведения реакции дегидрирования изоамиленов могут быть использованы либо фосфатные катализаторы, либо железоксидные катализаторы. Показатели процессов с использованием этих катализаторов одинаковые. Степень превращения изоамиленов 43-45%, селективность 87-88%. Процесс проводят при 570-630<sup>0</sup>С, сырье разбавляют водяным паром 1:20<sup>7,48</sup>.

Фосфатные катализаторы довольно быстро зауглероживаются и требуют частой регенерации путем продувки инертным газом или водяным паром. Поэтому процесс с использованием этих катализаторов ведут короткими циклами по 10-15 мин, и для осуществления

непрерывной работы установка состоит из 2-х реакторов: один работает в режиме дегидрирования, другой - в это время регенерируется.

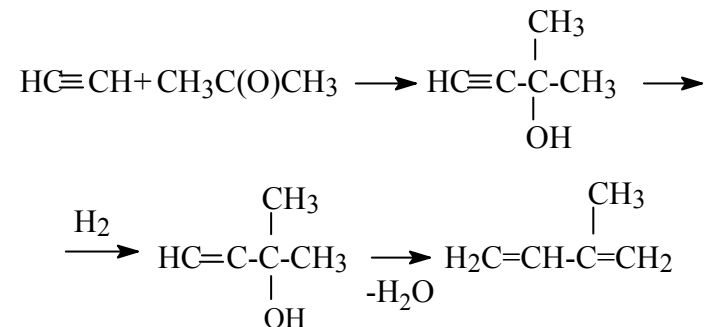
Железooksидный катализатор К-24<sup>7</sup> (используется для дегидрирования этилбензола в стирол) при разбавлении исходного сырья водяным паром способен длительное время работать в режиме саморегенерации. При этом в работе находится только один реактор. Использование железooksидного катализатора существенно улучшило экологические показатели процесса. Уменьшилось количество сточных вод, выбросов углеводородов в атмосферу.

Компания Shell проводит процесс на катализаторе Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при 600<sup>0</sup>С, выход ~ 85%.

**Синтезы изопрена из молекул C1-C3.**

**3. Синтез из ацетона и ацетилен (C<sub>3</sub>+C<sub>2</sub>=C<sub>5</sub>)<sup>2</sup>**

На первой стадии из ацетона и ацетилен получают 2-метил-3-бутин-2-ол. Реакция идет при 10-40<sup>0</sup>С и 2,0 МПа в растворе жидкого аммиака. КОН катализирует эту реакцию.



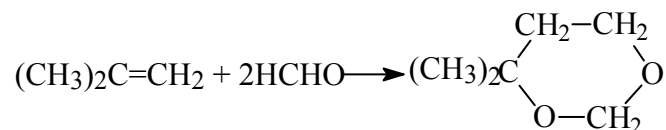
Образующийся метилбутинол, селективно гидрируют в метилбутенол, который в свою очередь дегидратируют при 250-300<sup>0</sup>С и атмосферном давлении на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Суммарная селективность процесса – 85%.

По этому методу изопрен получали до 1982 года (30 тыс т/год).

#### 4. Получение изопрена из изобутилена и формальдегида (2C<sub>1</sub>+C<sub>4</sub>=C<sub>5</sub>) (Реакция Принса)<sup>23</sup>

Способ получения изопрена из изобутилена и формальдегида через 4,4-диметилдиоксан-1,3, впервые был осуществлен в промышленном масштабе в СССР в 1964-1965 гг. Процесс идет в две стадии.

а) Конденсация изобутена и формальдегида до 4,4-диметил-1,3-диоксана:

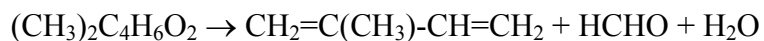


Процесс проводят в присутствии сильных минеральных кислот (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) при температуре 70-95<sup>0</sup>С и давлении 2МПа.

Выход <sub>iC<sub>4</sub>H<sub>8</sub></sub> =66-68%, α <sub>iC<sub>4</sub>H<sub>8</sub></sub>=88-92%.

Выход <sub>ФА</sub> =80-83%, α <sub>ФА</sub>=92-96%<sup>23</sup>.

б) Разложение диметилдиоксана



проводят при 380-400<sup>0</sup>С в присутствии фосфатных катализаторов Са<sub>3</sub>(РО<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Степень превращения диметилдиоксана - 90%, выход изопрена - 70-75%.

Этим способом изопрен получают в России, в странах Восточной Европы, в Японии. Недостаток процесса образование побочных продуктов – полиолов.

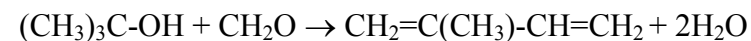
Усовершенствование этого процесса ведутся в двух направлениях:

1. разработка одностадийных технологических схем;
2. замена формальдегида более дешевыми источниками углерода, например, CH<sub>3</sub>ОН (см. дальше), Н<sub>2</sub>С(ОНСН<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

#### Новые разработки

В условиях рыночной экономики эти производства оказались дорогостоящими и неконкурентоспособными. Сейчас разработан ряд перспективных технологий.

5. Одностадийное получение изопрена из изобутилена (t-BuOH) и формальдегида без промежуточного выделения диметилдиоксана (процесс-ОИФ)<sup>49</sup>. Процесс основан на использовании реакций:



Селективность превращения изобутилена и формальдегида в изопрен 70 и 71% соответственно.

Химическое превращение проводится в жидкой фазе в двух последовательных реакционных зонах, работающих в разных температурных режимах (90-110<sup>0</sup>С и 140-160<sup>0</sup>С), но с одной и той же

каталитической системой – серная кислота с ингибирующими добавками. Эта каталитическая система позволяет применять в качестве материала реакторов нержавеющую сталь, а не титан – как в ранее созданном варианте. Процесс проводят при давлении 1-2 МПа. Сырье процесса:

- 1) водный раствор формальдегида 35-40%;
- 2) концентрированный изобутилен, трет-бутанол или их смеси.

Трет-бутанол получают гидратацией изобутилена С<sub>4</sub>-фракции пиролиза бензина, каталитического крекинга, или дегидрирования изобутана. В перспективе большой интерес представляет жидкофазное окисление изобутана до трет-бутанола. Эта технология более экономична и отличается большей экологической чистотой по сравнению с гидратацией изобутилена.

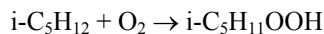
В предлагаемом процессе синтеза изопрена отсутствуют газовые выбросы в атмосферу и твердые отходы. Сточные воды 2,1 т на 1 т изопрена не требуют обезвреживания. Процесс опробован на опытно-промышленной установке в НИИ «Ярсинтез».

#### 7. Жидкофазное окисление изопентана с последующим эпексидированием 2-метил-2-бутена и разложением образующегося оксида 2-метил-2-бутена (процесс ОКСЭП) <sup>49</sup>.

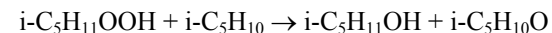
Существует процесс двухстадийного дегидрирования изопентана. Предлагаемый процесс менее энергоемкий (в 1,7 раза) и более экологичный.

Процесс жидкофазного окисления изопентана состоит из стадий:

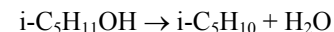
- а) Жидкофазное окисление изопентана ( $\alpha=8\%$ ,  $S=75-80\%$ ).



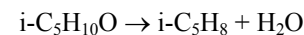
б) Эпексидирование изоамилена ( $\alpha=100\%$  по гидропероксиду,  $S=96-98\%$  в оксид 2-метил-2-бутена):



в) Дегидратация трет-амилового спирта ( $\alpha=98\%$ ,  $S>99\%$ ) в трет-амилены:



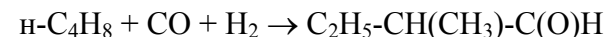
д) Превращение оксида трет-амила ( $\alpha=100\%$ ,  $S=80-82\%$ ) в изопрен



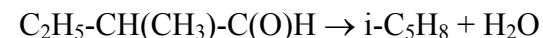
#### 7. Процесс получения изопрена взаимодействием 2-бутенов с синтез газом с последующим разложением 2-метилбутанала (процесс БУСИГ) <sup>49</sup>.

Процесс основан на использовании реакций:

- а) Гидроформилирование 2-бутена ( $\alpha=85\%$ ,  $S=97\%$ )



- б) Дегидратация 2-метилбутанала в изопрен ( $\alpha=70\%$ ,  $S=90\%$ )



Достоинство процесса – дешевое сырье (синтез - газ), недостаток – высокое давление стадии гидроформилирования (6 МПа).





Почти весь хлоропрен используется для получения полихлоропренового каучука. Полихлоропрен применяют, когда требуется повышенная масло, тепло и износостойкость (производство шлангов, транспортных лент, прокладки в бензиновых двигателях). Хлоропреновый каучук амортизирует вибрации лучше, чем натуральный каучук. В связи с этим, а также с учетом практической негорючести, применяется в самолетостроении. Уступая натуральному каучуку по сопротивлению электрическому току, хлоропреновый каучук используется, тем не менее, в производстве кабельных оболочек, от которых требуется не горючесть, озоностойкость, бензомаслостойкость. Применяется для производства резиновых клеев<sup>13</sup>.

### 1. Синтез на основе ацетилена

До 1966 г. практически весь хлоропрен получали по схеме: ацетилен-винилацетилен-хлоропрен.

#### а) Стадия димеризации ацетилена.

В основе метода лежит применение катализатора Ньюленда (подкисленный раствор  $\text{CuCl-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$ ).

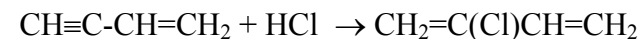


Реакцию димеризации проводят при небольшом избыточном давлении и температуре 65-85<sup>0</sup>С. Процесс димеризации весьма чувствителен к наличию примесей в ацетилене. Часть примесей отравляет катализатор ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ). Кислород окисляет  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  и также снижает активность катализатора. Кроме того, кислород приводит к образованию пероксидных соединений, которые могут разлагаться со взрывом. Степень конверсии ацетилена 25%, селективность - 83-85%<sup>11</sup>. На стадии димеризации образуется гамма побочных продуктов: винилхлорид,

ацетальдегид, олигомеры ацетилена, хлоропрен, метилвинилкетон, смолы. На 1 тонну винилацетилена – 200 м<sup>3</sup> сточных вод.

#### б) Стадия гидрохлорирования ацетилена.

Гидрохлорирование винилацетилена также проводят в присутствии катализатора – водного солянокислого раствора  $\text{CuCl} + \text{FeCl}_2$  (или  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) в жидкой фазе при температуре - 50<sup>0</sup>С.

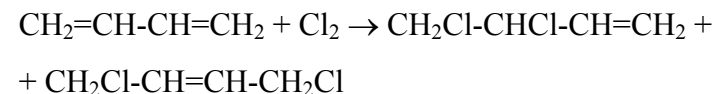


Процесс осложняется последовательной реакцией гидрохлорирования хлоропрена до 1,3-дихлорбутена-2 и гидратацией моновинилацетилена до метилвинилкетона. Избирательность процесса составляет 94-96%.

В 1989 году на ацетиленовый метод приходилось только 10% мощностей.

### 2. Альтернативный способ получения хлоропрена основан на использовании бутадиена.

#### а) Стадия хлорирования бутадиена



Бутадиен отличается высокой реакционной способностью и при его хлорировании образуется широкий спектр продуктов:

- 1,2- присоединение дает 3,4-дихлорбутен-1 (3,4- ДХБ);
- 1,4- присоединение – смесь цис и транс 1,4 дихлорбутенов (1,4-ДХБ);
- присоединение второй молекулы  $\text{Cl}_2$  – тетрахлорбутан и т.д.

Для получения изопрена нужен 3,4-ДХБ. В мировой практике используется газофазный процесс хлорирования, который проводят при температуре 170-300<sup>0</sup>С и давлении 0,1-0,7 МПа.

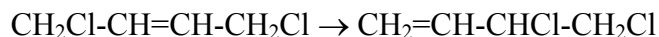
Высокотемпературное хлорирование – радикально-цепной процесс, и результат в значительной степени зависит от типа реактора. Применяют твердые контакты в кипящем слое активированного угля, силикагеля, кварцевого песка, пемзы<sup>13</sup>.

Соотношение 3,4-ДХБ/1,4-ДХБ=0,7<sup>50</sup>.

Для предотвращения образования высококипящих продуктов хлорирования используют 4-5 кратный избыток бутадиена, и как следствие этого невысокая степень превращения бутадиена (10-25%) и расход энергии на рецикл. Однако даже при избытке бутадиена содержание тетра-, пента- и гексахлорбутанов 5-10%.

Недостатки этого процесса – низкая избирательность по 3,4- ДХБ и невысокая степень конверсии бутадиена.

*б) Стадия изомеризации 1,4-ДХБ в 3,4-ДХБ.*

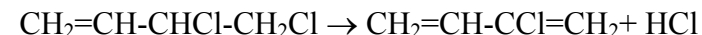


1,4-ДХБ изомеризуют в 3,4-ДХБ при нагревании в присутствии CuCl или солей железа. Непрерывная отгонка 3,4-ДХБ изомера из жидкой реакционной массы позволяет достигать селективности 95-98%.

Фирма Du Pont не проводит процесс изомеризации. Смесь дихлорбутенов 1,4-ДХБ и 3,4-ДХБ используется для получения адиподинитрила. При обработке смеси изомеров HCN или цианидами щелочных металлов при 80<sup>0</sup>С образуется смесь цис и транс изомеров 1,4-дициано-2-бутенов. 3,4-ДХБ в реакцию гидроцианирования не вступает.

Другая фирма Тоуо Soda из 1,4-ДХБ получает 1,4-бутандиол гидролизом в избытке формиата натрия при 110<sup>0</sup>С. Степень превращения 1,4-ДХБ около 100%, селективность образования 1,4-БД более 90%<sup>2</sup>.

*в) Стадия дегидрохлорирования 3,4-ДХБ*



Дегидрохлорирование 3,4-ДХБ осуществляют при 90-95<sup>0</sup>С под действием гидроксидов щелочных металлов или в условиях межфазного катализа, который позволяет предотвратить образование побочных продуктов. Выход хлоропрена - 90-95%. Он во многом зависит от того, насколько эффективно предотвращается полимеризация хлоропрена.

На 1 т хлоропрена образуется ~ 250 кг хлорорганических отходов<sup>13</sup>.

### **Новые разработки**

#### Синтез хлоропрена из бутадиена

*а) стадия хлорирования бутадиена.*

Альтернатива газофазному процессу – жидкофазное хлорирование (одновременно протекает и гетеролитическое и радикальное хлорирование). Процесс ведут при 30<sup>0</sup>С в органическом растворителе (CCl<sub>4</sub>), избыток бутадиена 20% мольных. При введении катализатора - тетрабутиламмоний бромида соотношение 3,4-ДХБ/1,4-ДХБ = 3,28, а суммарная селективность по ДХБ - 97%<sup>50</sup>.

### Список цитируемой литературы

1. *И.И. Мусеев*, Кинетика и катализ, 2001, №1, с. 5-23.
2. K. Weissmehl, H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, Transl. by C.R. Lindley, 3-ed, Weinheim: VCH, 1997, 464 p.
3. *Л.М. Кустов, О.В. Крылов*, Российский химический журнал, 2000, том XLIV, 2, с 3-8.
4. *О.Н. Темкин*, Соросовский образовательный журнал, 1996, № 10, с.42-50.
5. *Р.А. Шелдон*, Российский химический журнал, 2000, том XLIV, 2, с 9-20.
6. Производство и использование эластомеров, 1997, №10-11 с. 33-37.
7. *Р.А. Буянов, Н.А. Пахомов*, Кинетика и катализ, 2001, 42 № 1, с.72-85.
8. *Bull. Korean. Chem. Soc*, 1998, 19(12), pp.1342-1346.
9. *T. Badstube, H. Papp, P. Kustrowski, R. Dziembaj*, DGMK Tagungsber, 1998, (Proceedings of the DGMK – conference “Selective Oxidations in Petrochemistry”), 1998, p.125-130, (С.А. 129.290459с).
10. Новые процессы органического синтеза, под редакцией *Черных С.П.*, Москва, Химия, 1989, 221 с.
11. *О.Н.Темкин, Г.К. Шестаков, Ю.А.Треггер*, Ацетилен: Химия. Механизмы реакций. Технология, М.: Химия, 1991, 416 с.
12. *Панова С.А.*, Дисс. на соиск. уч. степ. кхн, Физико-химические основы гидрохлорирования ацетилена на родиевых катализаторах. Москва, 1990, с. 72.
13. *Ф.Ф.Муганлинский, Ю.А. Треггер, М.М. Люшин*, Химия и технология галогенсодержащих соединений, М: «Химия», 1991, с.75-86.
14. Катализ в промышленности, *Б. Лич* (перевод с англ. Н.В. Ореховой), М: «Мир», 1986, т.1, с.256.
15. *Ю.А. Треггер*, Химическая промышленность, 2000 №9, с.3.
16. *Chem. Eng. (USA)*, 1998, 105, N4, с.19, 21, (РЖ хим., 1999 1Н20).
17. *Р.М. Флид, О.Н. Темкин*, Журнал физической химии, том XXXV, вып.2, 1961, с. 454.
18. *Заиков Г.Е.*, Соросовский образовательный журнал, 2001, т.7, № 9, с.52.

19. *JonesJane H.*, Platinum Metals Review, v. 44, N 3, 2000, p.94-105.
20. *Chem. Eng (USA)*, 1998, 105, N13 p. 17, (РЖ Хим, 1999 10 Н4).
21. *Е. П. Никулина*, Вестник химической промышленности, 1999, №4, с.58-62.
22. *В.Д. Капкин, Г.А. Савинецкая, В.И. Чапурин*, Технология органического синтеза, М: «Химия», 1987, 399 с.
23. *Fabrisio Cavani, Ferruccio Trifiro*, *Chemtech*, 1994, 4, с.18-25.
24. *Chemical Engineering Science*, 1999, 54, p.5627-5632.
25. *Л.Г. Брук, А.П. Козлова, О.В. Маршаха, И.В. Ошанина, О.Н. Темкин*, Изв АН. сер. хим., 1999, № 10, с.1899-1905.
26. *Е. П. Никулина*, Вестник химической промышленности, 2000, №1Б с.59-61.
27. *Samuel K.Moore*, *Chem. Week*, 1999, v. 161, № 39, p. 61.
28. *Д. Юсупов, А.У. Каримов, И. Туркашев, А.В. Коротаев*, Химическая промышленность, 1998, №7 (387), с.3.
29. *Chem. Econ. Engng. Review*, 1989, v.12, N 9, p.32.
30. *Н.Т. Кадирова, Х.Ш. Шуринова, Д. Юсупов, А.В. Коротаев, Л.В. Кемерецкая, А.У. Каримов*, Химическая промышленность, 2000, №6 (299), с.15.
31. *Е. П. Никулина*, Вестник химической промышленности, 1999, № 1, с. 66-69.
32. *Н.Н. Лебедев*, Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза, М: «Химия», 1975, 736 с.
33. Производство и использование эластомеров, 1997, №2, с. 25.
34. *Chem Eng.*, 1997, 104, № 11, с. 21 (РЖ Хим., 1999, 3Н35)
35. *Eur. Chem. News*, 1999, 70, № 1863, с. 21-22 (РЖ Хим., 2000, 00-08 19Н38).
36. *Chem. Eng (USA)*, 1998, 105, N1, p.19, (РЖ Хим., 1999, 11Н57)
37. *Chem. Commun*, 1999, N 6, p.521-522 (Chem. Astr. 131:19324d).
38. *Drent E., Arnoldy P., Budzelaar. P.M.H.*, *Journal of Organometal. Chemistry*, 1993, V.455, p. 247.
39. *Г.А. Корнеева, В.И. Куркин, З.Х. Ибрагимова, Е.В. Сливинский*, Нефтехимия, 1998, т. 38, № 4, с. 282-288.

40. *Г.А. Корнеева, З.Х. Ибрагимова, Е.В. Сливинский*, Тез. докл. XVI Менделеевского. съезда, 1998, с. 156.
41. *Е.М. Макарова, Г.А. Корнеева, Е.В. Сливинский*, Нефтехимия, 2001, № 3, с.209.
42. Chem. Week, 2000, 162, N 13, p. 49.
43. Пластические массы, 2001, № 2, с. 9.
44. *Ullmann's*, Encyclopedia of industrial chemistry, 5-th edition, Edit W. Gerhartz, 1987, Vol. A10, p.106.
45. *Dochner T., Mohr J., Vomn U. Groseh G., BASF AG*, Заявка № 19757708 (Германия) 1997 (РЖ Хим., 2000, 00.14-19Н24П).
46. J. Tsuji, Synthesis, (1990), p.739-749.
47. Производство и использование эластомеров, 1997, № 2, с. 28.
48. *Н.Р. Гильмутдинов, А.Ф. Хафизов, А.И. Кориунов, И.М. Зарипов, А.А. Блинов, В.М. Смагин, Ю.А. Рязанов*, Нефтепереработка и нефтехимия, 1996, № 9, с.29-32
49. *С. Ю. Павлов, А.А. Суровцев*, Химическая промышленность, 1997, №7, с.12-19.
50. *Л.М. Карташов, Т.В. Чернышова, Л.Н. Занавескин, Ю.А. Трегер*, Химическая промышленность, 1996, № 6, с.375.

9

И.В. Ошанина, Л.Г. Брук, О.Н Темкин

«Альтернативные методы получения продуктов  
основного органического синтеза»

Издание учебное

Гл. редактор В.Д. Капкин

Компьютерная верстка И.В.Ошанина

Сдано в печать

Формат 60×90/16. Тираж 100 Заказ 132

Отпечатано на ризографе.

119571, Москва, пр. Вернадского, 86.

Издательско-полиграфический центр

МИТХТ им. М.В. Ломоносова.