

THE REFINEMENT OF CHEMICAL PRODUCTION

V. F. SHVETS

The saving of raw materials and energy and the reduction of waste products are the main directions in the development of the chemical industry. It is shown how the discovery of new reactions and catalysts and also the recent achievements in the field of detailed chemical reactions mechanisms help solve these problems.

Снижение материальных и энергетических затрат и количества не утилизируемых отходов – одно из важнейших направлений совершенствования химических производств. На конкретных примерах показано, как открытие новых реакций и каталитических систем, а также установление детального механизма химических реакций способствуют решению этих проблем.

© Швец В.Ф., 1997

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

В. Ф. ШВЕЦ

Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева, Москва

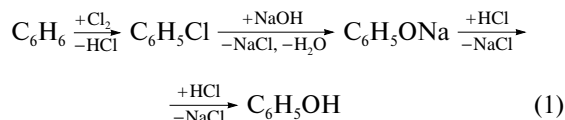
Успехи химической промышленности, перспективы развития, ее роль в народном хозяйстве и обеспечении качества жизни населения зависят от уровня научных и технологических исследований. Основные направления развития химической промышленности состоят, с одной стороны, в поиске новых соединений и материалов, а с другой – в повышении эффективности производства существующей номенклатуры химической продукции. Эффективность по существу определяется экономикой, и ее повышение обеспечивается снижением затрат сырья и материалов, энергии, капитальных вложений и повышением производительности труда. Все это статьи расчета себестоимости, относительная доля которых в современной химической промышленности составляет 40–70, 10–40, 5–10 и 5–10% соответственно. Не меньшее значение имеют вопросы охраны труда и окружающей среды, которые также количественно учитываются при оценке экономической эффективности.

Существуют разные пути влияния на перечисленные составляющие эффективности с целью ее повышения. Есть известные инженерные приемы, к которым относятся рекуперация энергии, использование тепла с помощью котлов-утилизаторов, оптимизация технологических схем разделения и выделения продуктов по минимуму затрат, улавливание и рекуперация отходов и др. Не менее важным, а часто наиболее кардинальным в повышении эффективности химического производства является открытие новых реакций и каталитических систем, а также выяснение детального механизма протекающих реакций, позволяющее найти пути осуществления процесса с максимальной эффективностью.

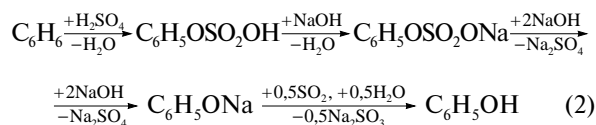
Использование химических приемов при решении инженерных задач характерно для российской школы химиков-технологов. Это связано со сложившейся системой высшего химико-технологического образования, которое включает наряду с инженерной достаточно глубокую химическую подготовку. Этим российская система подготовки инженеров-технологов отличается от западноевропейской и американской, которые готовят отдельно химиков и инженеров-технологов. Поддержание традиций российской высшей инженерной школы, положительно влияющих на качество инженерных решений ее выпускников, во многом зависит от направленности школьного химического образования, которое

должно в большей степени уделять внимание задачам химической технологии и путям их эффективного решения.

В статье приведены удавшиеся подходы к решению задач повышения эффективности химической промышленности путем использования результатов исследований по установлению детального механизма протекания химических реакций и достижений в области химии и катализа. Хорошо известно достижение советских химиков-технологов П.Г. Сергеева, Б.Д. Кружалова и Р.Ю. Удриса, в короткие сроки разработавших и создавших в 1949 году новый кумольный метод получения фенола и ацетона [1]. Основными источниками фенола, одного из важнейших промежуточных продуктов промышленного органического синтеза, к тому времени были фенол, выделяемый из продуктов коксования каменного угля, и синтетический фенол, получаемый из бензола через промежуточный синтез продуктов хлорирования:

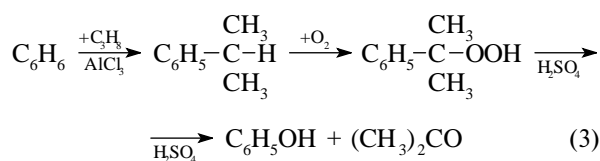


или сульфирования:



Ни один из этих источников не мог обеспечить возрастающие потребности химической промышленности из-за ограниченности ресурсов каменноугольного фенола и неприемлемости приведенных выше путей синтеза для организации крупнотоннажных производств. Последнее связано с большим расходом сырья (хлор, щелочь, серная кислота), попадающего в конечном итоге в отходы (загрязненные фенолом смолы, разбавленная серная кислота со стадии сульфирования), и жесткими условиями синтеза (до 350°C и 100 атм при щелочном гидролизе). Другими словами, при промышленном использовании реакций (1) и (2) в себестоимости продукта неприемлемо высока доля стоимости сырья (хлор, щелочь, серная кислота не попадают в конечный продукт, а полностью оказываются в отходах), капитальных затрат (объемное, малопроизводительное и дорогостоящее оборудование) и энергетических затрат (высокие температуры и давление). Чрезмерно велико также вредное воздействие отходов на окружающую среду.

Новый химический путь совместного синтеза фенола и ацетона, разработанный П.Г. Сергеевым, Б.Д. Кружаловым и Р.Ю. Удрисом, оказался значительно более технологичным и экономически эффективным:

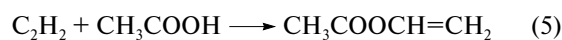


Он базируется на доступном нефтехимическом сырье (бензол, пропилен), характеризуется высокой селективностью каждой стадии, мягкими условиями их проведения (100–120°C) и относительно небольшим количеством отходов по сравнению с рассмотренными выше путями синтеза (в отходы попадают катализатор (AlCl₃), смолообразные продукты). При первой промышленной реализации (1949 год) выход фенола составил 92%. В последующем этот способ синтеза фенола и ацетона получил распространение во всем мире и инженерно-технологическое совершенствование каждой стадии позволило повысить общий выход фенола до 97%. Тем не менее проблема отходов в этом процессе до сих пор полностью не решена. Вместе с тем новый химический путь синтеза (3) позволил существенно повысить экономическую эффективность за счет значительного сокращения расходов на сырье, энергию и оборудование.

Примером кардинального решения технологической задачи путем открытия новой каталитической системы для осуществления новой реакции являются разработанные на основании результатов исследований Дж. Смита (J.W. Smidt) и академика И.И. Моисеева (1960 год) процессы синтеза ацетальдегида и одного из важнейших мономеров – винилацетата [2]. Эти важные продукты органического синтеза получали в промышленности до 60-х годов из ацетилена. Ацетальдегид – по реакции Кучерова:



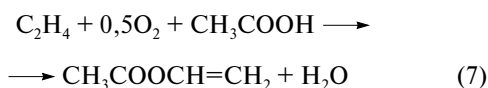
а винилацетат – по гетерогенно-каталитической реакции (Zn(OAc)₂ на активированном угле) ацетилена с уксусной кислотой:



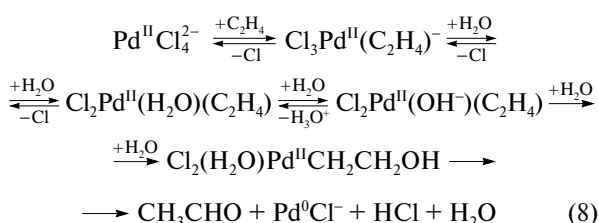
Недостатком этих процессов является использование в качестве исходного сырья ацетилена, получаемого электрокрекингом или пиролизом метана (1200–1500°C) или из карбида кальция. Все эти процессы отличаются высокой энергоемкостью, что существенно повышает стоимость ацетилена. Другим недостатком этих процессов является наличие экологических проблем (отходы карбидного ацетилена, соединения ртути в реакции Кучерова).

Процессы, разработанные Смитом и Моисеевым, базируются на более дешевом нефтехимическом этилене и основаны на следующих суммарных стехиометрических реакциях:

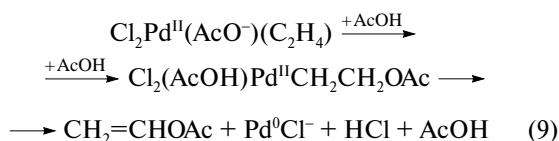




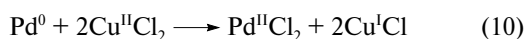
Эти неизвестные ранее реакции были реализованы Смитом и Моисеевым с помощью специально разработанной новой каталитической системы на основе соединений палладия и меди. Научно обоснованный выбор каталитической системы (а не случайный, что было характерно для многих открытых ранее катализаторов) стал возможен благодаря имевшимся к тому времени достижениям в химии комплексных соединений и металлокомплексном катализе. В основе каталитических превращений этилена в ацетальдегид и винилацетат лежат следующие превращения этилена в координационной сфере катализирующей реакцию комплекса палладия PdCl_4^{2-} . В водной среде образуется ацетальдегид:



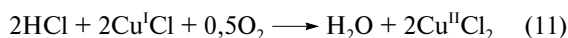
В среде уксусной кислоты в результате аналогичных превращений получается винилацетат:



Для перевода катализатора в исходную форму необходимо окислить палладий ($\text{Pd}^0 \longrightarrow \text{Pd}^{\text{II}}$), что легко достигается с помощью солей Cu^{II} :



Одноклористая медь, в свою очередь, переводится обратно в Cu^{II} окислением кислородом воздуха:



Сложение всех реакций дает написанные выше суммарные стехиометрические реакции окисления этилена до ацетальдегида и винилацетата. Обе реакции протекают в мягких условиях ($100\text{--}180^\circ\text{C}$) и с высокой селективностью. Малое количество отходов и низкая цена этилена по сравнению с ацетиленом способствовали быстрому и масштабному внедрению этих процессов в промышленность.

Благодаря достижениям каталитической химии в промышленности крупнотоннажного органического синтеза за последние десятилетия нашли применение многие новые реакции, существенно повышающие эффективность производства за счет использования дешевого сырья и высокой селек-

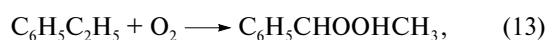
тивности этих реакций. Среди наиболее успешных примеров можно привести следующие.

1. Синтез уксусной кислоты карбонилированием метанола с использованием гомогенного родиевого катализатора с иодистым (CH_3I) промотором:

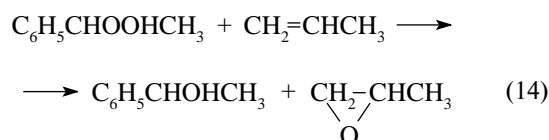


Селективность (или доля полезного использования израсходованного сырья) в этой реакции превышает 98% [1].

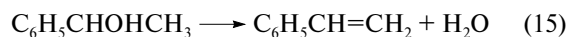
2. Совместное производство стирола и оксида пропилена с использованием трех последовательных реакций, включающих окисление этилбензола до его гидропероксида:



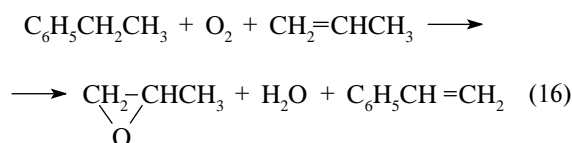
эпоксидирование пропилена гидропероксидом при катализе комплексами молибдена:



и каталитическую (Al_2O_3) дегидратацию образующегося метилфенилкарбинола до стирола:

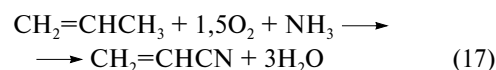


Сложение реакций (13)–(15) дает суммарный процесс:



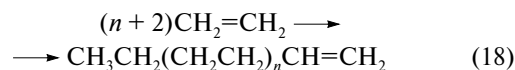
Селективность образования оксида из пропилена достигает в этом процессе 97%, а стирола из этилбензола — 90% [1].

3. Синтез акрилонитрила окислительным аммонолизом пропилена на гетерогенном висмутфосфоромолибденовом катализаторе ($\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MoO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$):

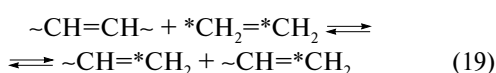


В этом процессе селективность образования акрилонитрила из пропилена — 85%. Однако побочно образующиеся из пропилена синильная кислота и ацетонитрил также являются товарными продуктами, что приближает полезное использование пропилена к 100% [1].

4. Синтез α -олефинов олигомеризацией этилена на металлокомплексном катализаторе:

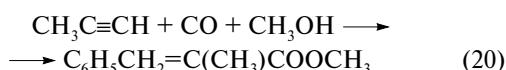


По этой реакции получают широкую фракцию α -олефинов C_8-C_{20} . Для получения пользующейся спросом в производстве моющих средств фракции C_8-C_{10} высокомолекулярные α -олефины подвергают каталитической изомеризации, в результате которой двойная связь смещается в среднюю часть молекулы ($-CH=CH-$). Из высших олефинов с внутренним расположением двойной связи необходимую фракцию α -олефинов (C_8-C_{10}) получают по гетерогеннокаталитической (WO_3/Al_2O_3) реакции метатезиса с этиленом:



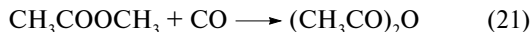
Суммарная селективность получения необходимой фракции α -олефинов превышает 95% [3].

5. Новый промышленный синтез метилметакрилата из метилацетилен, являющегося отходом пиролизных производств:



Реакция протекает при катализе гомогенными комплексами палладия с селективностью 99% [4].

6. Производство уксусного ангидрида по реакции карбонилирования метилацетата при катализе комплексами палладия:



Селективность образования ангидрида по этой реакции превышает 98% [3].

Все приведенные выше промышленные реакции (3), (6), (7), (12), (16), (17), (19)–(21) объединяет кроме доступности сырья и высокой селективности полное использование атомов исходных реагентов в молекулах конечных продуктов, если не считать воды, образующейся в реакциях (7), (16), (17). Использование именно таких реакций в промышленности является кардинальным методом решения проблемы создания безотходных и малоотходных химических производств. Проблемы рекуперации отходов, поиска путей их утилизации, очистки сточных вод, содержащих параллельно образующиеся при синтезе ненужные и вредные вещества (см. реакции (1) и (2)), при этом просто отпадают.

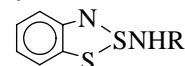
Промышленные предприятия малотоннажной химии, производящие красители, вспомогательные вещества различного назначения, лекарственные препараты, витамины, фотоматериалы и реактивы, являются в настоящее время наиболее грязными химическими производствами. Если количество отходов на единицу произведенной продукции при промышленной реализации рассмотренных реакций (кроме (1) и (2)) находится в пределах 0,01–0,05, то в малотоннажной химии эта величина составляет 100, а при производстве некоторых продуктов зна-

чительно больше. Это связано с многостадийностью синтезов; применением в них избытка одного из реагентов без регенерации; с широким использованием приемов введения различных групп (Cl , NO_2 , SO_3 и т. п.) только для того, чтобы заместить их потом на другие; с применением методов очистки продуктов путем нейтрализации и подкисления с параллельным образованием солей; с использованием стехиометрических количеств таких окислителей, как перманганат или бихромат калия и т. п. Применение таких методов вполне допустимо в лабораторном синтезе, когда целью его является получение желаемого продукта в возможно более короткий срок. Для современной промышленности производство 100 кг отходов на 1 кг товарной продукции уже становится неприемлемым. Тем не менее все эти методы лабораторной синтетической органической химии вошли в промышленность во времена меньших техногенных нагрузок на природу (30–50-е годы) и продолжают оставаться до сих пор несмотря на имеющиеся возможности изменить эту ситуацию.

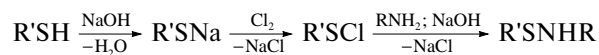
Отсутствие больших успехов в этом направлении отчасти также связано с подготовкой кадров и системой образования. Промышленной реализацией многостадийных малотоннажных процессов занимались инженеры-технологи совместно с химиками-синтетиками, получавшими требуемый продукт в лаборатории. В результате были созданы производства, похожие на укрупненные лабораторные установки с той же химической основой и теми же отходами. Специалисты в области катализа в большинстве своем не знают проблем тонкого органического синтеза, поскольку не сталкивались с ними ни во время своей творческой деятельности, ни в период обучения. Корректировка учебных планов подготовки специалистов с целью углубления инженерного образования у химиков и химического у инженеров, в том числе и более глубокое рассмотрение вопросов химической технологии в школьном курсе химии, несомненно, приведет в перспективе к прогрессивным сдвигам в области повышения эффективности химических производств. Какое огромное поле деятельности открывается здесь для совершенствования малотоннажных химических процессов, показывают немногочисленные, но эффективные примеры недавнего успешного применения последних достижений в катализе для совершенствования промышленного производства продуктов тонкого органического синтеза.

Среди них рассмотрим новые процессы синтезов алкиламиномеркаптобензотиазолов (компонентов резиновых смесей), *n*-фенилендиамин (полупродукта полимерной химии и химии красителей) и ибупрофена (препарата для лечения ревматизма) [4].

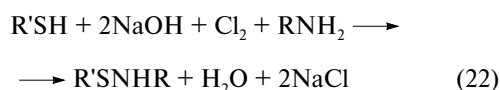
Традиционный многоотходный путь синтеза алкиламиномеркаптобензотиазолов



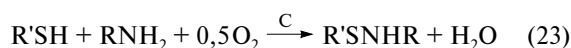
(или R'SNHR), где R — алкильные радикалы различного строения, состоит в введении хлора в исходный реагент с последующим замещением и попаданием его в отходы:



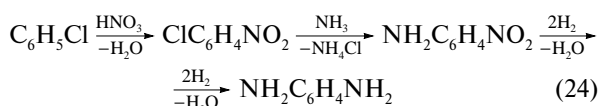
или



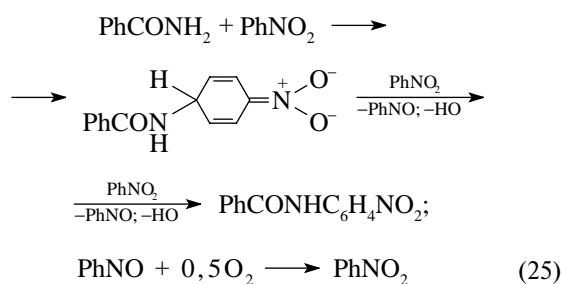
Использование новой реакции, в которой в качестве катализатора применяют активированный уголь, позволяет синтезировать эти продукты с полным использованием всех атомов исходных реагентов в конечном продукте, высокой селективностью и как следствие без отходов:



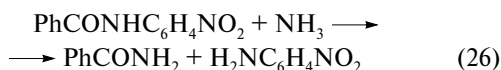
Фенилендиамин традиционно получали нитрованием хлорбензола с последующим замещением хлора аммиаком и восстановлением нитрогруппы:



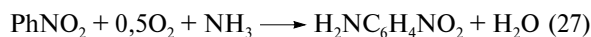
Новая безотходная технология основана на использовании известной реакции окислительного ароматического замещения, в которой обычно применяемые неорганические окислители заменены на кислород:



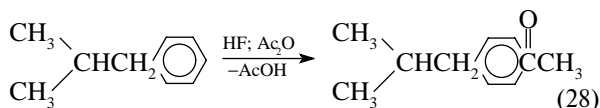
Обработка продукта реакции (25) аммиаком в метанольном растворе приводит к образованию *n*-нитроанилина с регенерацией амида бензойной кислоты:



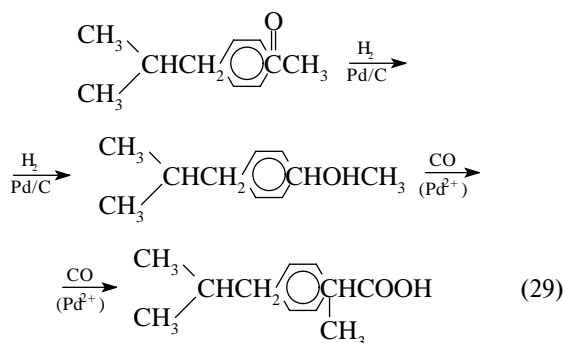
Сложение реакций (25) и (26) дает суммарный процесс безотходного синтеза *n*-нитроанилина, гидрированием которого получают требуемый фенилендиамин:



Новый промышленный трехстадийный синтез ибупрофена с использованием известных каталитических реакций крупнотоннажной химии реализован недавно фирмой “Hoechst-Celanese”. Первая стадия состоит в ацилировании изобутилбензола уксусным ангидридом в растворе жидкого фтористого водорода, который является растворителем и катализатором. Параллельно образующаяся при этом уксусная кислота представляет собой в этом процессе единственный побочный продукт:

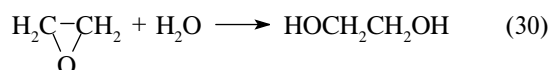


Последующие реакции каталитического гидрирования и карбонилирования дают ибупрофен с высокой селективностью и полным использованием атомов исходных реагентов в конечном продукте:

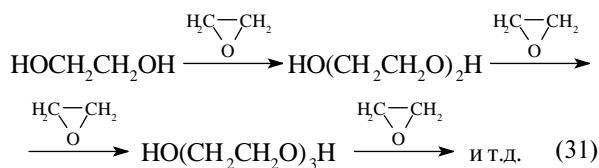


Традиционный синтез ибупрофена исходит также из изобутилбензола, но состоит из шести стадий, включающих ацилирование со стехиометрическим количеством AlCl₃, получение хлор- и азотсодержащих промежуточных продуктов, параллельное образование хлористого натрия и сульфата аммония. Общее количество отходов превышает при этом количество конечного продукта более чем в 15 раз. После организации нового процесса по реакциям (28), (29) старое производство было немедленно закрыто.

В заключение рассмотрим пример, иллюстрирующий повышение эффективности производства, достигнутое благодаря результатам исследований по установлению детального механизма реализуемых в промышленности реакций. Этиленгликоль, используемый в качестве антифриза и сырья для волокна и пластмасс, производится в количестве нескольких миллионов тонн в год по реакции гидратации оксида этилена:



Наряду с этиленгликолем в результате последовательных реакций образуются ди-, три- и полигликоли, имеющие более ограниченное применение:



Реакции протекают при отсутствии катализаторов при 160–180°C. При этом константа скорости реакций гликолей (Гл) с оксидом этилена (ОЭ) (k_1 в кинетическом уравнении $r_1 = k_1[\text{Гл}][\text{ОЭ}]$) в 2,3 раза превышает константу скорости основной реакции (k_0 в кинетическом уравнении $r_0 = k_0[\text{H}_2\text{O}][\text{ОЭ}]$). Селективность образования гликоля определяется отношением скоростей основной и побочной реакций

$$\frac{r_0}{r_1} = \frac{k_0[\text{H}_2\text{O}][\text{ОЭ}]}{k_1[\text{Гл}][\text{ОЭ}]} = \frac{k_0[\text{H}_2\text{O}]}{k_1[\text{Гл}]}, \quad (32)$$

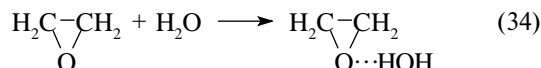
которое, как видно из приведенного уравнения, зависит от отношения констант (k_0/k_1) и отношения концентраций ($[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Гл}]$). Последнее тем выше, чем выше исходное мольное отношение вода : оксид этилена. Для получения приемлемого выхода этиленгликоля (90%) в промышленном некаталитическом процессе приходится использовать большой избыток воды по отношению к оксиду этилена (исходное мольное отношение $[\text{H}_2\text{O}]_0/[\text{ОЭ}]_0 = 18$, или не более 12 вес. % оксида этилена в исходном водном растворе). На стадии выделения гликолей вся избыточная вода (9 т на одну тонну гликолей) подлежит выпарке после реакции, что требует значительных энергетических затрат.

Уменьшить эти затраты можно путем применения селективного катализатора, существенно ускоряющего основную реакцию и не оказывающего влияния на скорость побочных реакций гликолей с оксидом этилена. При этом скорость основной реакции будет пропорциональна концентрации катализатора (Кат), а приведенное выше отношение скоростей основной и побочной реакций для каталитического процесса будет иметь вид

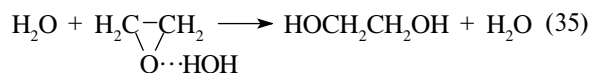
$$\frac{r_0}{r_1} = \frac{k_0 + k'_0[\text{Кат}][\text{H}_2\text{O}]}{k_1[\text{Гл}]} \quad (33)$$

Как следует из этого выражения, отношение $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Гл}]$ (или, что то же, $[\text{H}_2\text{O}]_0/[\text{ОЭ}]_0$) можно уменьшить увеличив $(k_0 + k'_0[\text{Кат}])/k_1$ путем создания необходимой для этого концентрации катализатора. Так, если для некаталитической реакции при $k_0/k_1 = 1/2,3 = 0,435$ 90%-ный выход гликоля достигается при мольном отношении $[\text{H}_2\text{O}]_0/[\text{ОЭ}]_0 = 18$, то для каталитической реакции при $(k_0 + k'_0[\text{Кат}])/k_1 = 4,35$ такой же выход гликоля будет получен при десятикратном снижении избытка воды и соответствующем снижении энергетических затрат на стадии выделения готового продукта.

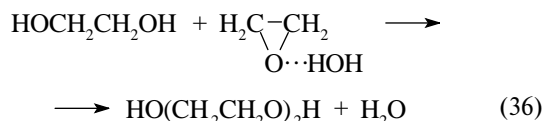
Селективные катализаторы реакции гидратации оксида этилена удалось найти в результате недавно проведенных исследований детального механизма каталитических и некаталитических реакций оксида этилена в растворах [5]. Такими катализаторами оказались соли слабых кислот (CH_3COONa , HCOONa , NaHCO_3 , Na_2CO_3 , Na_2HPO_4 и др.). Механизм катализа этими солями состоит в следующем. В водном растворе молекула оксида этилена активируется путем образования водородной связи с водой



Смещение электронов связи C–O в образующемся комплексе к кислороду благоприятствует последующей нуклеофильной атаке молекулой воды на атом углерода с образованием этиленгликоля по некаталитической реакции:

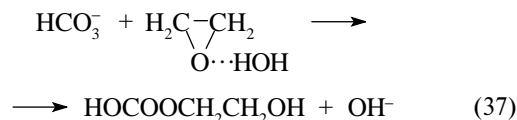


Аналогичная нуклеофильная атака этиленгликолем приводит к образованию побочного диэтиленгликоля

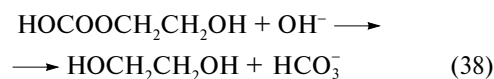


Также образуются три-, тетра- и полигликоли.

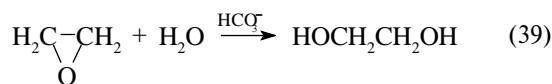
В присутствии солей слабых кислот возможна нуклеофильная атака анионом, что приводит к промежуточному образованию соответствующего эфира этиленгликоля. Например:



Эти эфиры неустойчивы и быстро гидролизуются с образованием этиленгликоля и регенерацией аниона



Сложение двух последних реакций дает реакцию гидратации оксида этилена, селективно катализируемую анионом бикарбоната:



Поскольку скорость всего процесса лимитируется первой стадией, кинетическое уравнение каталитической реакции имеет вид

$$r_0 = k'_0[\text{HCO}_3^-][\text{H}_2\text{O}][\text{OЭ}] \quad (40)$$

или с учетом параллельно протекающей некаталитической реакции получаем уравнение, соответствующее приведенному выше уравнению (15):

$$r_0 = (k_0 + k'_0[\text{HCO}_3^-])[\text{H}_2\text{O}][\text{OЭ}] \quad (41)$$

На скорость побочных реакций (r_1) нуклеофильный катализатор никакого влияния не оказывает, что создает условия для существенного повышения селективности.

Каждая соль слабой кислоты характеризуется своим значением каталитической константы k'_0 , и, регулируя концентрацию катализатора [Кат], легко получить отношение $(k_0 + k'_0[\text{Кат}])/k_1$, необходимое для требуемого выхода этиленгликоля при заданном исходном мольном отношении $[\text{H}_2\text{O}]_0/[\text{OЭ}]_0$. Все эти данные позволяют найти условия осуществления промышленного процесса при низких мольных отношениях $[\text{H}_2\text{O}]_0/[\text{OЭ}]_0$, обеспечивающих существенное снижение энергетических затрат (до десяти раз) на стадии выделения готового продукта. Успешная опытная проверка процесса позволила приступить к его промышленному осуществлению.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Лебедев Н.Н.* Технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1988.
2. *Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С.* Координация и катализ. М.: Мир, 1980.
3. *Industrial Applications of Homogeneous Catalysis / Ed. A. Motreux, F. Petit.* D. Reidel Publishing Co., 1988.
4. *Sheldon R.A.* // Chem. Tech. 1994. P. 39–47.
5. *Shvets V.F., Makarov M.G., Kustov A.V., Suchkov J.P.* Selective Catalysts for Alkylene Oxide Hydration. Intern. Symp. Selectivity in Basic and Appl. Org. Chem. Tel Aviv, 1995.

* * *

Валерий Федорович Шве́ц, доктор химических наук, профессор Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, зав. кафедрой технологии основного органического и нефтехимического синтеза. Область научных интересов: исследования в области кинетики, катализа и механизма органических реакций, моделирование и оптимизация на этой основе промышленных реакторов и технологических схем. Автор более 180 научных работ и трех учебников для вузов.