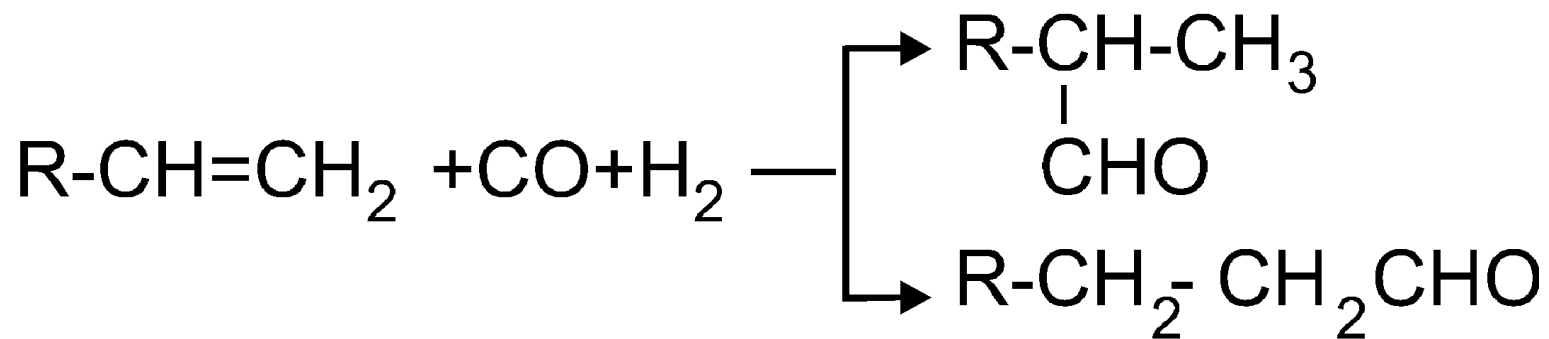


Химическая технология основного органического синтеза

Технология оксосинтеза

© МИТХТ, 2003

Оксосинтез или гидроформилирование это реакция взаимодействия ненасыщенных соединений с CO и H₂ с получением альдегидов



- **Реакция открыта в 1938 г.**
- **Первая промышленная установка - 1952 год**
- **К 1974 году производили более 5 млн.т. в год**

- **Основные продукты:**
- **бутиловые спирты;**
- **масляные альдегиды;**
- **высшие алифатические спирты C_7-C_8 ; C_6-C_{10} ;**
- **пропионовый альдегид;**
- **n - пропиловый спирт.**

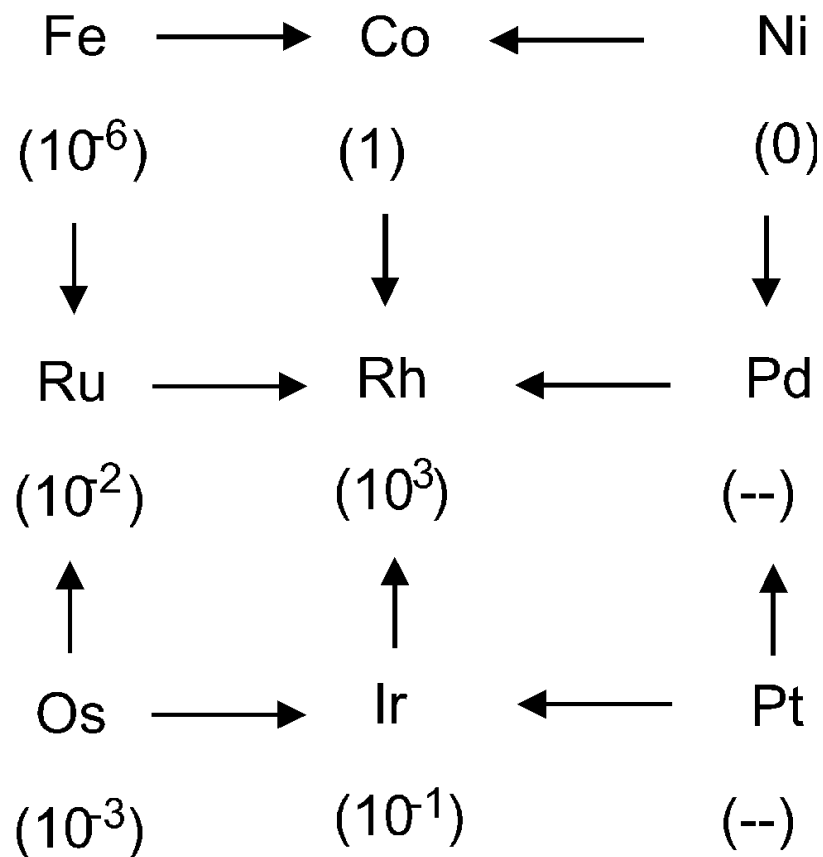
Основные преимущества

- ◆ универсальность (при одинаковой организации процесса можно получать различные альдегиды или спирты с длиной углеводородной цепи от C_3 до C_{18});
- ◆ доступность сырья (наряду с синтез-газом можно использовать этилен, пропилен, бутилен, димеры, тримеры и тетрамеры пропилена, (α -олефины, сополимеры пропилена и бутилена и др.);
- ◆ технико-экономические показатели процесса более благоприятны, чем у других методов производства аналогичных продуктов.

- Реакция протекает в жидкой органической фазе.
- Катализируется карбонильными комплексами металлов.
- Наиболее распространенные каталитические системы:

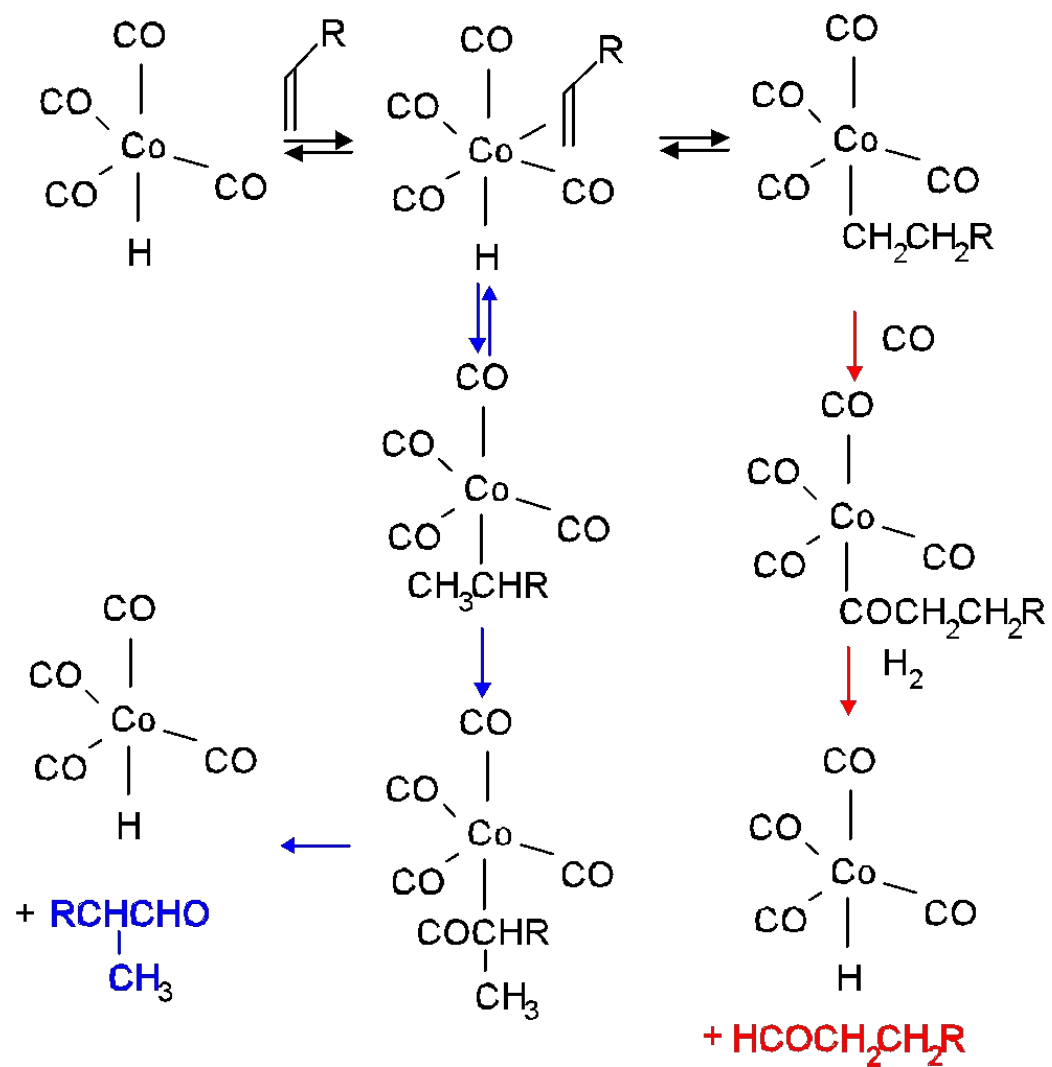


Катализаторы - карбонилы металлов

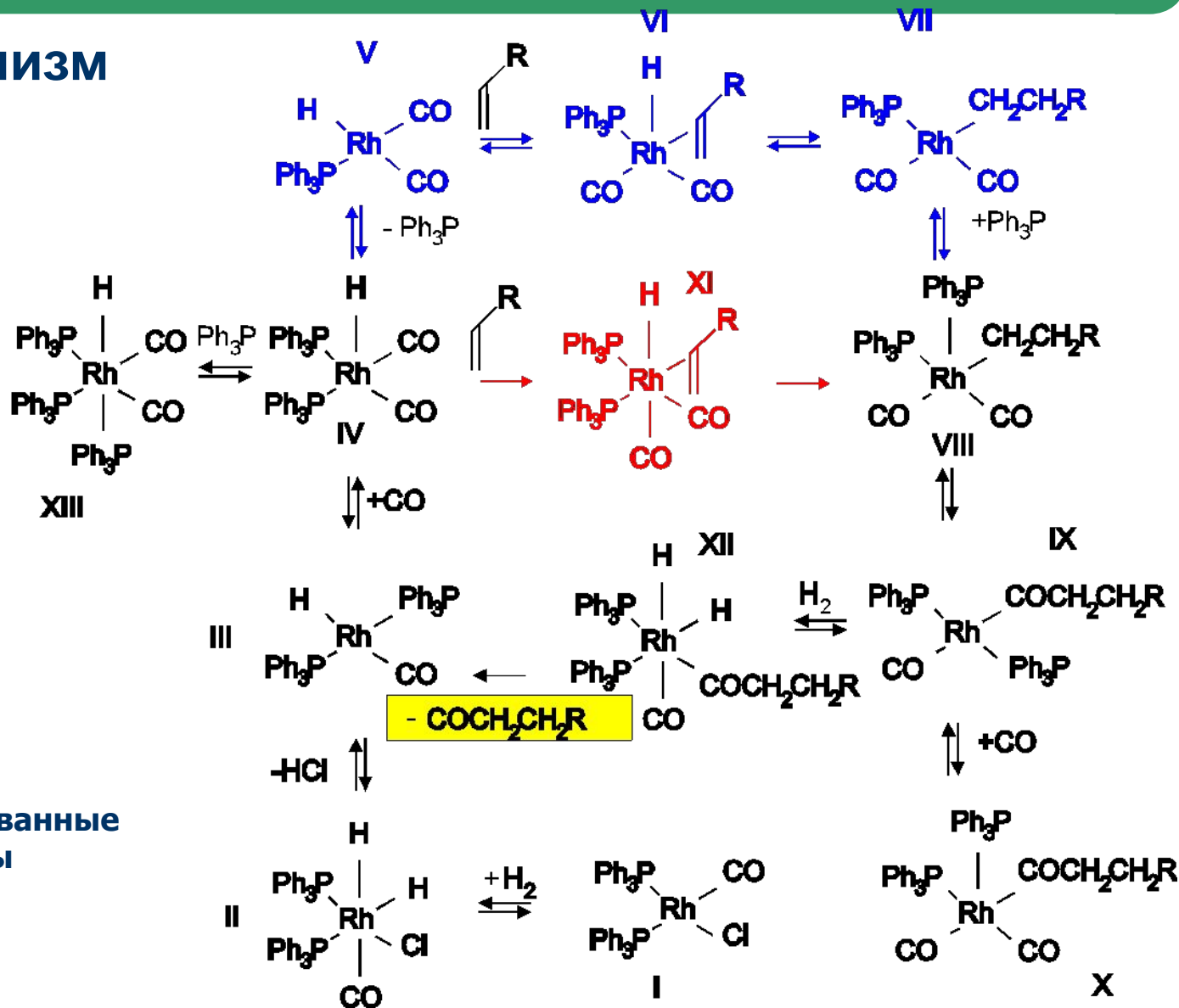


Механизм

кобальтовые не
модифицированные
катализаторы



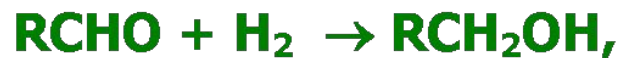
Механизм



родиевые
модифицированные
катализаторы

ПОБОЧНЫЕ ПРОЦЕССЫ

СПИРТЫ



КРОТОН. КОНД.



АЦЕТАЛИ



СЛ. ЭФИРЫ



- **Основные стадии процесса**
 - Получение активной формы катализатора,
 - Реакция,
 - Выделение и регенерация катализатора,
 - Выделение продуктов,
 - Гидрирование альдегидов в спирты (для Co систем).
- **Условия**

Определяются активностью и стабильностью каталитических комплексов

Условия

Определяются активностью и стабильностью каталитических комплексов

HCo(CO)_4 ; 110-140°C 200-350 ат.

Ruhrchemic (ФРГ) и BASF (ФРГ)

$\text{HCo(CO)}_3\text{PВu}_3$; 180-200°C 50-100 ат.

Shell (США) и Mitsubishi (Япония)

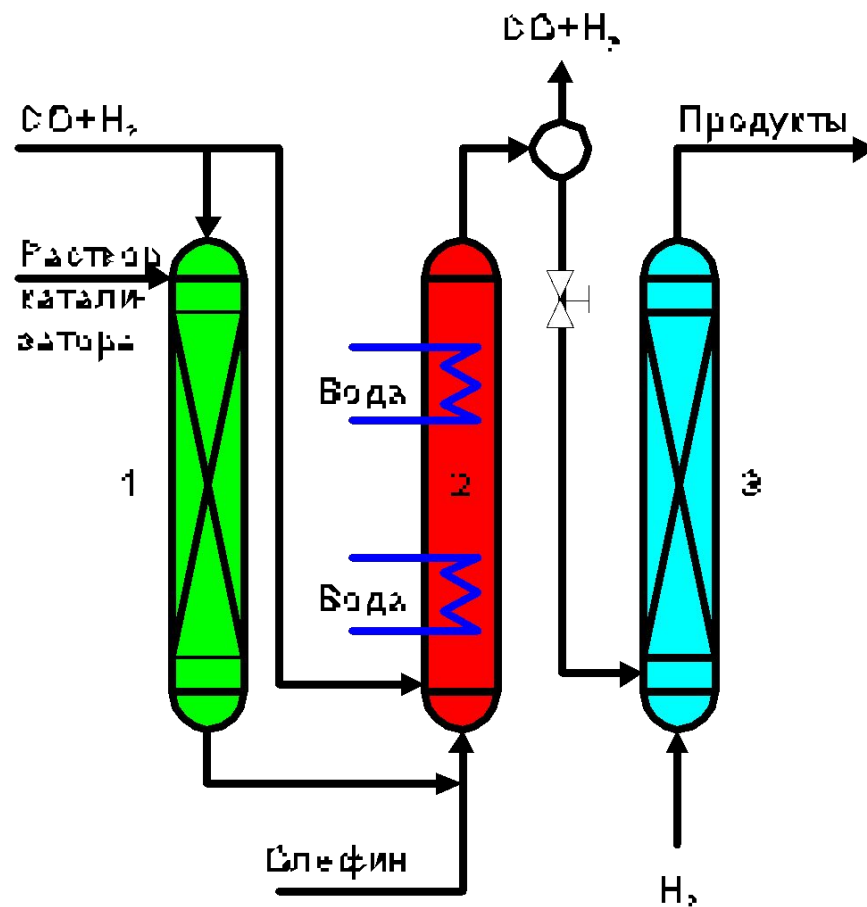
$\text{Rh(CO)Cl(PPh}_3)_2$ 100°C 7-25 ат.

Union Carbide (США)

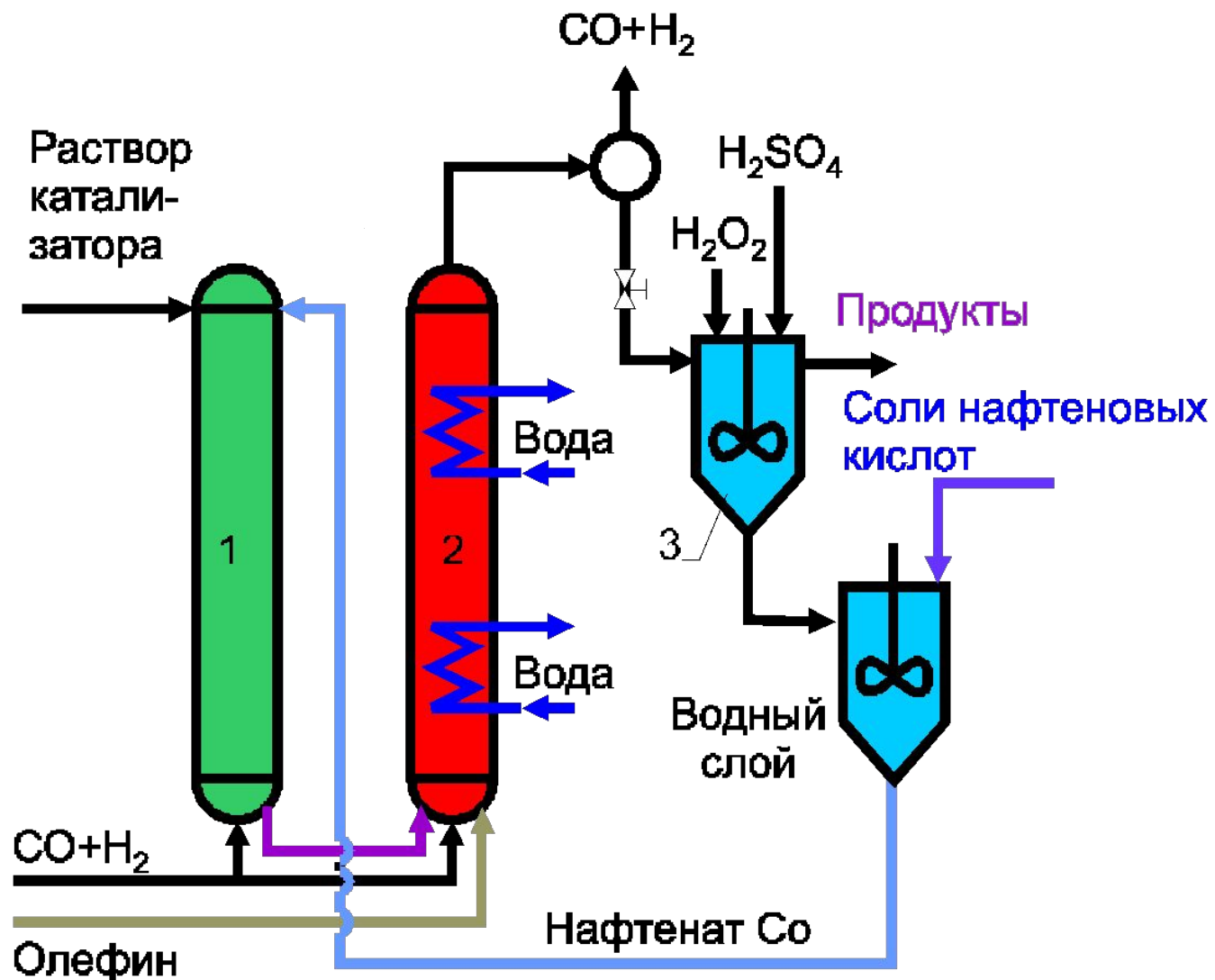
Соотношение $\text{CO:H}_2=1$, инерты до 10%.

**Требуется отсутствие CO_2 ; H_2O ; O_2 (разрушение кат.)
диенов, ацетиленов (ингибиторы)**

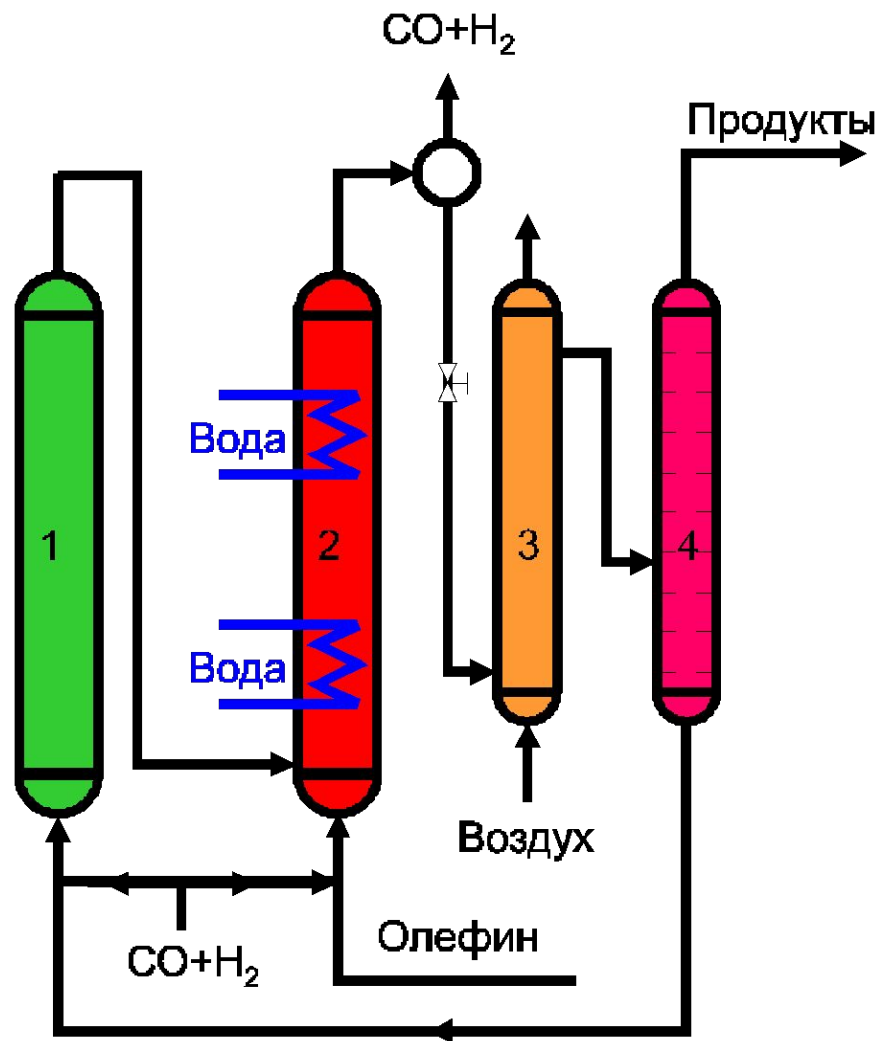
Триадная схема



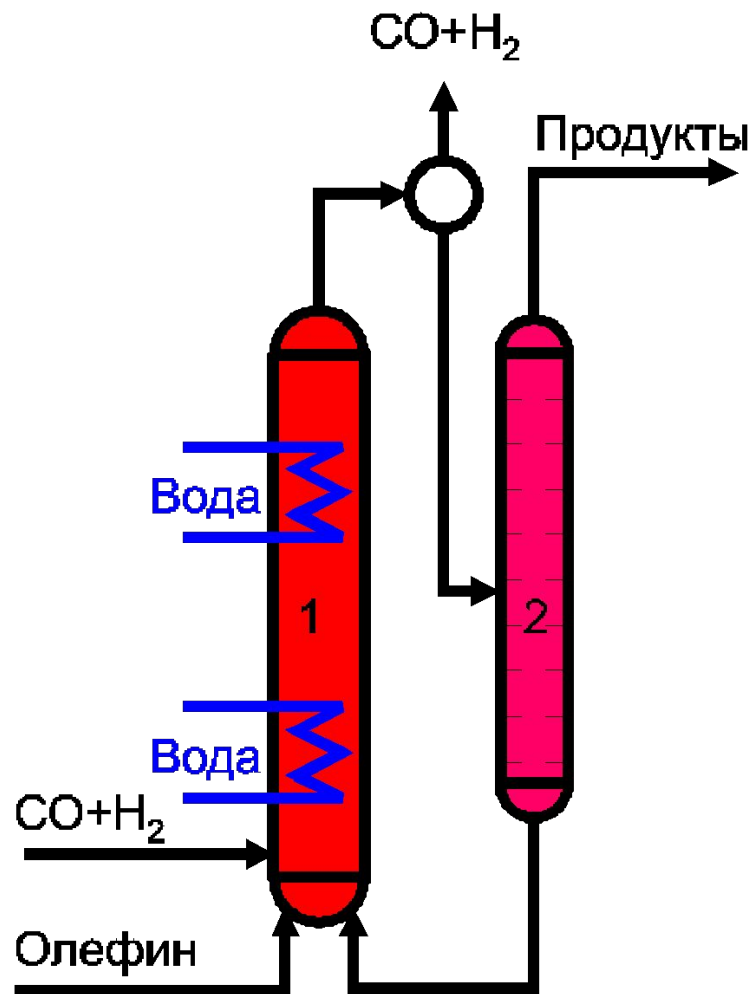
Нафтенатная схема



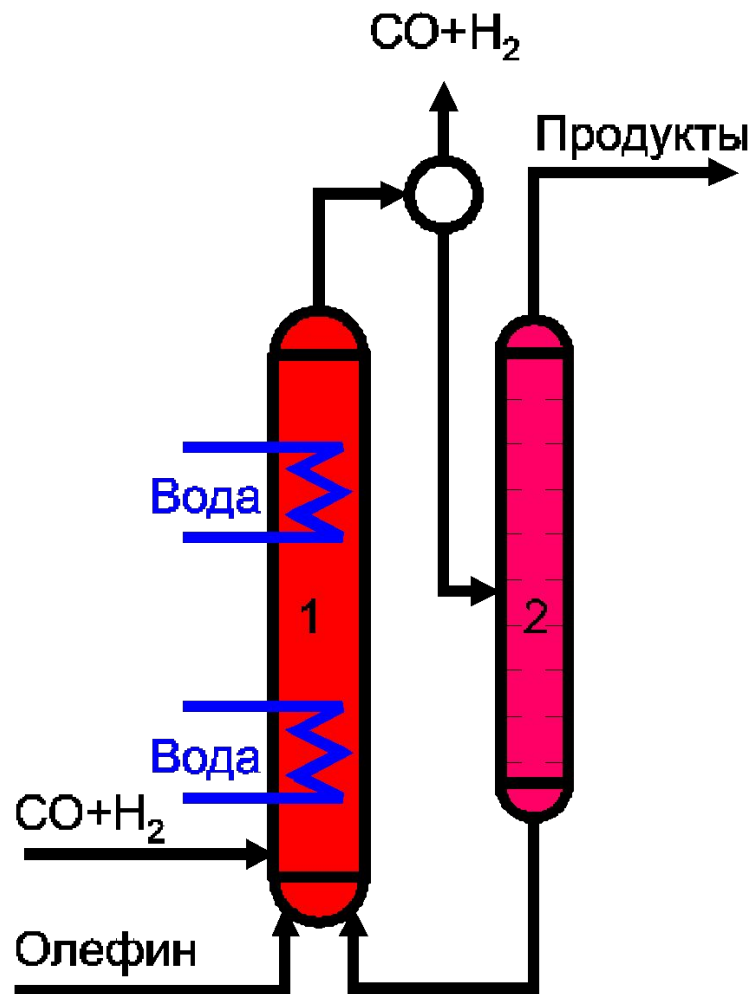
Испарительно-солевая схема



Испарительная схема



Испарительная схема



- **Структура технологической схемы разделения продуктов оксосинтеза зависит от свойств исходных компонентов (в том числе и растворителя) и продуктов оксосинтеза. Мы рассмотрим вопросы разделения только на примерах разделения продуктов оксосинтеза пропилена, направленного на получение масляных альдегидов и бутиловых спиртов.**
- **Разделение в значительной степени зависит от двух факторов:**
 - **выхода изомерных альдегидов и спиртов,**
 - **наличия различных растворителей и реакционной активности компонентов (альдегидов и спиртов), а следовательно, присутствия продуктов уплотнения (продуктов альдольной конденсации и других реакций).**

- В качестве растворителя рекомендуется использовать толуол, бутиловые спирты, продукты уплотнения и др.
- Ниже приведены свойства компонентов, входящих в продукты оксосинтеза, подлежащие разделению:

Компоненты	Температура кипения, °С	Растворимость в воде (20 °С), г/100 г Н ₂ О
Изомасляный альдегид	64,2	6,72
н-Масляный альдегид	74,4	7,50
Изобутиловый спирт	108,0	9,00
н-Бутиловый спирт	117,5	7,90
Толуол	110,6	0,045
Вода	100,0	—

Азеотропные смеси в продуктах оксосинтеза пропилена

Система	Температура кипения, °С	Состав азеотропа, %	
		1	2
Изомасляный альдегид (1) — вода (2)	60,2	89,1	10,9
<i>n</i> - — —	68,4	94,4	5,6
Изобутиловый спирт (1) — —	89,8	67,0	33,0
<i>n</i> - — —	92,7	57,5	42,5
Толуол (1) — вода (2)	84,1	80,4	19,6
Изобутиловый спирт (1) — толуол (2)	100,5	44,5	55,5
<i>n</i> - — —	105,3	32,0	68,0
Бутиловый спирт (1) — толуол (2)			

- Применение бутиловых спиртов в качестве растворителя может привести к увеличению количества продуктов уплотнения вследствие их взаимодействия с альдегидами, но упрощает разделение, так как бутиловые спирты присутствуют в исходной смеси.
- При использовании продуктов уплотнения в качестве растворителя при разделении может также увеличиваться их количество за счет взаимодействия продуктов оксосинтеза при высоких температурах в кубах колонн.
- Применение толуола в качестве растворителя значительно осложняет разделение продуктов оксосинтеза вследствие образования азеотропов толуола с бутиловыми спиртами.

- **Реакционная смесь, получающаяся в процессе производства масляных альдегидов при использовании в качестве растворителя изобутилового спирта, после удаления катализатора, легколетучих продуктов и продуктов уплотнения имеет примерно следующий состав (в %):**

□ изомасляный альдегид	13,9
□ н-бутиловый спирт	1,0
□ н-масляный альдегид	34,9
□ вода	5,5
□ изобутиловый спирт	44,7

