

УДК: 547-311

С.М. Данов, А.В. Сулимов, Т.А. Рябова, А.А. Овчаров

**ОСНОВНЫЕ ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ПРОИЗВОДСТВА ОКСИДА ПРОПИЛЕНА**

Представлен обзор промышленных способов получения оксида пропилена, рассмотрены их преимущества и недостатки. Исследован процесс производства оксида пропилена гетерогенно-каталитическим окислением пропилена водным раствором пероксида водорода в среде органического растворителя в присутствии титансодержащего силикалита и дана оценка перспектив его промышленной реализации.

*Ключевые слова:* оксид пропилена, эпоксидование, пероксид водорода, гетерогенный катализ.

Оксид пропилена является важным продуктом основного органического и нефтехимического синтеза. Он используется для производства целого ряда важнейших продуктов нефтехимии, таких как полиуретаны, гликоли, косметические средства, медицинские препараты и др. Жесткий полиуретан широко применяется в строительстве, производстве мебели, транспорте, обувной промышленности. Применение пенополиуретанов для теплоизоляции позволяет решить очень важную проблему современности - проблему энергосбережения. Есть мнение, что количество потребляемого страной полиуретана является показателем ее экономической стабильности.

Оксид пропилена применяется в качестве фумиганта для стерилизации упакованных продовольственных продуктов и других материалов. Кроме того, он является исходным сырьем для получения пропиленкарбоната, изопропаноламинов, полиоксипропиленполиолов, полипропиленоксида, пропиленоксидных каучуков, пропиленсульфида, синтетических смазочных масел и некоторых ПАВ. Пропиленоксид – промежуточный продукт при синтезе эфиров пропиленгликоля, эпихлоргидриновых каучуков, полиуретанов и полиэфирных смол (простых полиэфиров).

Мировое производство оксида пропилена оценивается в 7,1 млн т в год, при этом за последнее десятилетие наблюдается устойчивый рост спроса на оксид пропилена и продукты на его основе. В 2010 г. спрос на данный продукт может превысить 8 млн т в год [1]. В России в настоящее время оксид пропилена производится на двух предприятиях, суммарная мощность которых не превышает 125 тыс. т в год.

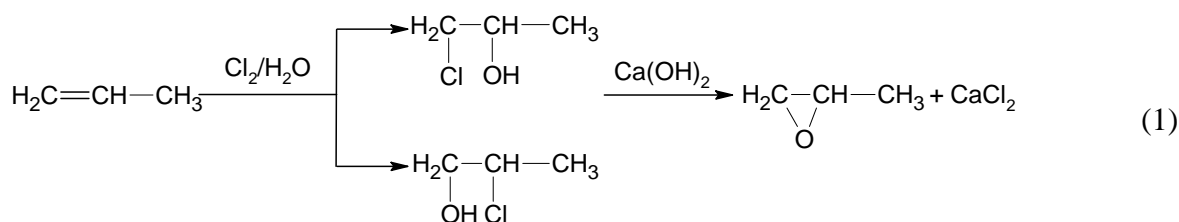
В настоящее время известны следующие методы получения пропиленоксида:

- хлоргидринный;
- электрохимический;
- эпоксидование пропилена надкислотами;
- окисление пропилена молекулярным кислородом (в газовой и жидкой фазах; сопряженное окисление; в присутствии уксусной кислоты);
- окисление пропилена пероксидами углеводов.

Основными промышленными процессами получения оксида пропилена как в России, так и за рубежом являются хлоргидринный и окисление пропилена пероксидами углеводов. Остальные методы не получили особого развития, хотя некоторые из них были реализованы в промышленных масштабах.

Основы технологии хлоргидринного процесса были разработаны еще в 20-х годах прошлого столетия. Распространению этого способа получения оксида пропилена способствовало то обстоятельство, что в результате успешного внедрения производства этиленоксида прямым окислением высвободились крупные производственные мощности, ранее использовавшиеся для синтеза этиленоксида, которые были быстро реконструированы для производства пропиленоксида.

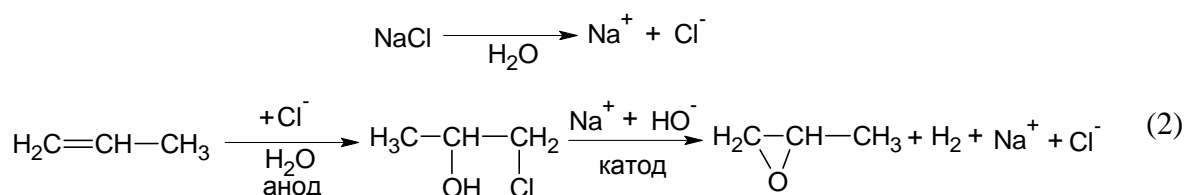
Процесс образования целевого продукта протекает через промежуточное образование пропиленхлоргидрина, который в дальнейшем подвергается омылению известковым молоком:



В качестве побочных продуктов образуются: дихлорпропан, изомерные дихлордипропиловые эфиры, хлорацетон и др. Выход пропиленхлоргидринов составляет 87–90%, а выход пропиленоксида – 95% от образующегося пропиленхлоргидрина.

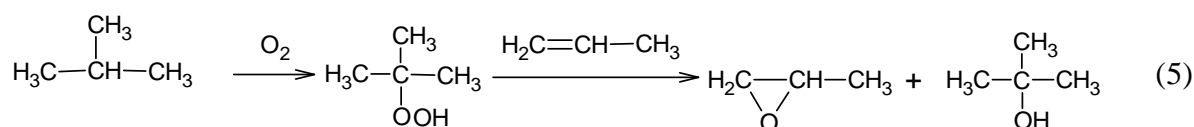
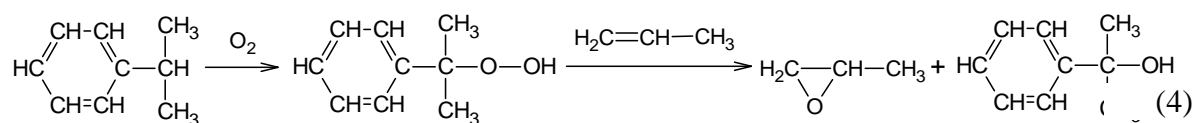
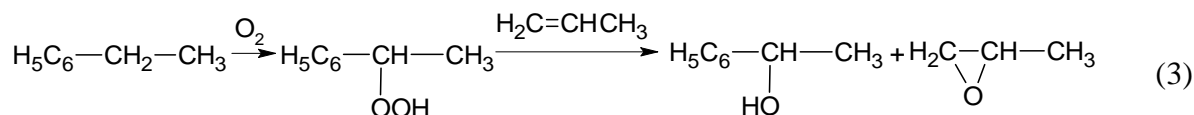
Однако этот метод имеет существенные недостатки, связанные с использованием дорогостоящих свободного хлора и гидроксида кальция, а также с образованием больших количеств разбавленного (5–6%) раствора хлорида кальция.

Интересным направлением повышения экономической привлекательности хлоргидринного метода является электрохимический метод получения оксида пропилена, сущность которого состоит в проведении в одном аппарате электролиза поваренной соли, гипохлорирования пропилена и омыления образующегося пропиленхлоргидрина раствором NaOH, полученным в катодном пространстве электролизера. Суммарная реакция может быть представлена схемой



Степень превращения пропилена 20–25 % при селективности 80–98%. К преимуществам данного процесса относится отсутствие сточных вод и незначительный выход побочных продуктов. Однако простота электрохимического метода является кажущейся, при выделении оксида пропилена из раствора электролита часть его с большой скоростью гидратируется в пропиленгликоль и другие продукты. Кроме того, очистка электролита от органических соединений представляет собой сложную технологическую операцию, в связи с этим метод очень ограниченно применяется в промышленности.

Начиная с 1968 г. появился альтернативный способ синтеза оксида пропилена, основанный на взаимодействии пропилена с органическими гидропероксидами. Этот метод получил название Халкон-процесс (по названию фирмы, впервые разработавшей этот процесс). Он реализован в промышленном масштабе как в стирольном (3), кумольном (4), так и в изобутиленовом вариантах (5).



Процессы проводят в присутствии растворимых катализаторов (солей молибдена, вольфрама, ванадия, титана и др.) при температуре 100-150<sup>0</sup>С и давлении 2-5 МПа. Выход оксида пропилена по гидроперекиси достигает 80-90 %. В настоящее время запатентованы различные модификации метода, отличающиеся, главным образом, составом катализатора. Данный способ производства оксида пропилена позволил устранить основные недостатки, присущие хлоргидринному методу, однако, халкон-процесс осложнен образованием сопутствующих продуктов (метилфенилкарбинол, трет-бутиловый спирт и др.), осложняющих стадию выделения целевого продукта и требующих разработки эффективных путей их утилизации. Кроме того, в процессе используется гомогенный катализатор, который необходимо отделять от продуктов реакции и регенерировать.

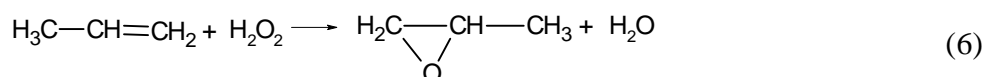
Учитывая недостатки существующих методов, постоянно возрастающий спрос на оксид пропилена, проблема разработки новых, более эффективных способов его производства является актуальной и своевременной задачей, привлекающей внимание ученых всего мира. В последние 10 лет наметилась тенденция, направленная на разработку гетерогенно-каталитических способов получения оксида пропилена, основанных на использовании в качестве окислителя молекулярного кислорода и пероксида водорода, поскольку оба эти окислителя являются экологически чистыми и недорогими. Окисление молекулярным кислородом при «комнатных условиях» остается наиболее предпочтительным, однако до сих пор такой процесс не представляется возможным. Поэтому все более популярным становится использование второго «зеленого» окислителя – пероксида водорода, который называют «восходящей химической звездой» и «идеальным окислителем», так как единственным образующимся из него побочным продуктом является вода, а по процентному содержанию кислорода в молекуле пероксид водорода стоит на втором месте после молекулярного кислорода. Несмотря на то, что стоимость пероксида водорода выше, чем стоимость кислорода, использование первого окислителя часто оказывается предпочтительнее, поскольку стоимость технологического оборудования для окисления с участием пероксида водорода в целом ниже, чем для окисления кислородом, которое, как правило, ведут при повышенных температурах и давлениях.

Многие исследователи с целью упрощения и удешевления процесса, а также снижения больших объемов побочных продуктов, пытались синтезировать оксид пропилена из пропилена и пероксида водорода. Основным сдерживающим фактором применения пероксида водорода в процессе эпоксидирования пропилена было отсутствие активного и селективного катализатора процесса. Существенный прорыв в этой области впервые удалось сделать ученым компании EniChem (Италия), которые в 1983 г. сообщили о получении высокоактивного гетерогенного катализатора окисления органических соединений водным раствором пероксида водорода [2]. Основные подходы к решению этой задачи были заложены в концепции, возникшей на стыке гомогенного и гетерогенного катализа и получившей название «одноцентрового катализа» (single-site catalysis). Согласно этой концепции, идеальный катализатор должен содержать равномерно распределенные и прочно связанные с поверхностью твердого носителя изолированные активные центры унифицированного состава и строения. Таким образом, удалось разработать катализатор для процессов жидкофазного окисления, который имеет неорганическую металл-оксидную природу и термодинамически устойчив к окислению. Таким катализатором стал синтетический микропористый титансодержащий силикалит структуры MFI. Перспективность данного катализатора заключается еще и в том, что возможно взаимосвязанное управление составом и микроструктурой катализатора на молекулярном уровне на стадии его синтеза, что позволяет получать гетерогенные контакты с заданными каталитическими свойствами.

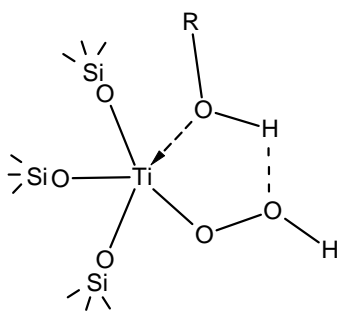
Лабораторные испытания нового класса катализаторов показали их высокую эффективность и возможность использования при гидроксिलировании ароматических соединений [3], аммоксимировании циклогексанона в оксим [4], окислении спиртов до альдегидов и ке-

тонов [5], эпексидировании олефинов [6,7], окислении алканов [8,9], тиоэфиров [10], аминов [11] и др.

Нами были проведены исследования возможности применения титансодержащих силикалитов в процессе эпексидирования пропилена водными растворами пероксида водорода в среде органического растворителя. В ходе исследования было установлено, что использование титансодержащих силикалитов позволяет устранить недостатки, присущие традиционным способам получения оксида пропиленна. В основе процесса лежит реакция прямого взаимодействия молекулы пропиленна с молекулой пероксида водорода, приводящая к образованию целевого продукта и выделению молекулы воды:

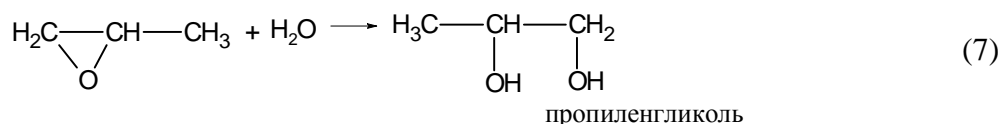


Отличительной особенностью реакции является то, что она проводится при умеренных температурах (30-60 °С) и невысоких давлениях (3-8 атм.). Поскольку пропилен и пероксид водорода плохо смешиваются и практически взаимонерастворимы, процесс необходимо осуществлять в среде органического растворителя (низкомолекулярные спирты C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), где растворитель играет роль гомогенизатора пропиленна и пероксида водорода, обеспечивая их взаимодействие на поверхности твердого катализатора. Проведенные нами исследования показали, что роль растворителя нельзя сужать лишь до транспортной функции. Было установлено [12], что растворитель является не только гомогенизатором смеси исходных реагентов процесса эпексидирования, но и принимает активное участие в стабилизации Ti-пероксокомплекса, образуемого молекулой пероксида водорода на титановом центре катализатора (рис. 1). Следует отметить, что увеличение размеров алкильного радикала R в молекуле спирта и соответственно размеров переходного комплекса усложняет подход молекулы олефина к активированному комплексу и затрудняет акт передачи кислорода. Поэтому самый высокий выход оксида пропиленна достигается при использовании в качестве растворителя метанола. В связи с изложенным все дальнейшие исследования проводились в присутствии метанола.



**Рис. 1. Ti-пероксокомплекс, образуемый молекулой пероксида водорода на титановом центре катализатора**

Наряду с целевой реакцией образования оксида пропиленна возможно протекание и ряда побочных процессов, приводящих к образованию незначительных количеств пропиленгликоля (7), 1-метокси-2-пропанола (8), 2-метокси-1-пропанола (9) и в очень незначительных количествах монометилового эфира дипропиленгликоля, 1-(2-метокси-2-метилэтокси)-пропанола-2, 2-(2-метокси-2-метилэтокси)-пропанола-1 и др.





что наиболее удобным методом синтеза титансодержащего силикалита является золь-гель способ [14, 15], основанный на гидролизе растворов алкоксидов кремния и титана в присутствии структурообразующего основания – тетрапропиламмоний гидроксида. Преимуществом метода является возможность взаимосвязанного управления составом и микроструктурой силикалита титана на молекулярном уровне и формирования материала в порошки, гранулы различного размера и формы с заданными каталитическими свойствами. После экспериментального изучения различных факторов, влияющих на активность получаемых образцов титансодержащего силикалита, была разработана оптимальная рецептура и условия его синтеза. На втором этапе, на базе полученного оптимального катализатора, было проведено экспериментальное исследование процесса эпоксицирования пропилена водным раствором пероксида водорода в среде метанола. В рамках данного направления мы изучили влияние различных факторов (начальное соотношение реагентов, температуры и др.) на процесс получения оксида пропилена. В результате исследования были найдены условия проведения процесса эпоксицирования, позволяющие получать оксид пропилена с выходом не менее 95% (на превращенный пероксид водорода) при количественном превращении пероксида водорода.

В условиях процесса, близких к оптимальным, нами были проведены кинетические исследования и построена кинетическая модель процесса эпоксицирования пропилена водным раствором пероксида водорода в среде метилового спирта на гетерогенном катализаторе. На основании экспериментальных данных, полученных на лабораторной установке периодического действия, оценены константы скорости и энергии активации целевой и побочных реакций и проведена проверка адекватности данной модели по критерию Фишера. С помощью разработанной математической модели был оптимизирован режим работы реактора эпоксицирования пропилена водным раствором пероксида водорода в среде метанола и определены оптимальные параметры проведения процесса.

В настоящее время проводится изучение фазовых равновесий в системе продуктов синтеза оксида пропилена, на базе анализа результатов которого будет разработан узел выделения целевого продукта.

Проведенные исследования позволяют сделать вывод, что метод прямого эпоксицирования пропилена водным раствором пероксида водорода в среде органического растворителя на гетерогенном катализаторе является перспективным способом получения оксида пропилена. Кроме того, данный процесс имеет по сравнению с существующими и экономические преимущества: относительно низкий уровень капитальных затрат, низкое энергопотребление, а самое главное, отсутствие зависимости от рынков сбыта побочных продуктов. Среди явных экологических преимуществ процесса следует выделить отсутствие опасного и токсичного реагента – хлора, солей тяжелых металлов, рецикл пропилена и растворителя метанола. Таким образом, процесс прямого эпоксицирования пропилена пероксидом водорода на титансодержащем силикалите может быть рекомендован для промышленного применения.

#### Библиографический список

1. **Ашпина, О.И.** Новые технологии окисления / О.И. Ашпина, С.К. Ким // The Chemical Journal. 2007. № 10. С. 20–24.
2. Пат. 4410501 США, МКИ C01B 33/20. Preparation of porous crystalline synthetic material comprised of silicon and titanium oxides / Taramasso M., Perego G., Notari B. № 393379; заявл. 29.07.82; опубл. 18.10.83, – 8с.
3. Grieneisen, J.L. Synthesis of TS-1 in fluoride medium. A new way to a cheap and efficient catalyst for phenol hydroxylation / J. L.Grieneisen [at al.] // Microporous and Mesoporous Materials. 2000. № 37. P. 379–386.
4. **Xinhua Liang.** Process integration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generation and the ammoximation of cyclohexanone / Xinhua Liang, Zhentao Mi, Yaquan Wang // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 2004. № 79. P. 658–662.
5. **Maspero, F.** Oxidation of alcohols with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalyzed by Titanium Silicalite-1 / F. Maspero, U. Romano // Journal of Catalysis. 1994. № 146. P. 476–482.

6. **Gang, Li.** Effect of solvents on propene epoxidation catalyzed by titanium silicalite / Gang Li [at al.] // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2004. V. 82, № 1. P. 73–80.
7. **Lin Huang.** Highly Selective Epoxidation of 1-Pentene with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over TS-1 / Lin Huang [at al.] // *Bull. Korean Chem. Soc.* 1999. V. 20, № 6. P. 747-748.
8. **Corma, A.** Lewis acids as catalysts in oxidation reactions: from homogeneous to heterogeneous systems / A. Corma, H. Garcia // *Chem. Rev.* 2002. № 102. P. 3837–3892.
9. **Istvan, H.** Efficient oxyfunctionalization of n-hexane by aqueous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over a new TS-PQ catalyst / Istvan Halasz [at al.] // *Catalysis Today.* 2003. № 81. P. 227–245.
10. **Robinson, D.J.** Oxidation of thioethers and sulfoxides with hydrogen peroxide using TS-1 as catalyst / Denis J. Robinson, Lucinda Davies, Neil McGuire // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2000. № 2. P. 1523–1529.
11. **Reddy, J.S.** Selective oxidation of secondary amines over titanium silicalite molecular sieves, TS-1 and TS-2 / J. Sudhakar Reddy, Pierre A. Jacobs // *Catalysis Letters.* 1996. № 37. P. 213–216.
12. **Данов, С.М.** Влияние природы растворителя на процесс эпексидирования пропилена пероксидом водорода на силикалите титана / С.М. Данов, А.В. Сулимов, А.А. Овчаров // *Химическая промышленность сегодня.* 2008. № 12. С. 26–30.
13. **Бусыгин, В.М.** Основные тенденции в развитии производств алкиловых эфиров алкиленгликолей / В.М. Бусыгин, Д.Х. Сафин, Г.П. Ашихмин // *Химическая промышленность сегодня.* 2005. № 1. С. 21–28.
14. **Данов, С.М.** Катализаторы на основе силикалита титана для селективного жидкофазного окисления органических соединений пероксидом водорода: Ч. 1. Основные методы получения / С.М. Данов, А.В. Сулимов, А.Е. Федосов // *Катализ в промышленности.* 2007. № 6. С. 13–18.
15. **Данов, С.М.** Катализаторы на основе силикалита титана для селективного жидкофазного окисления органических соединений пероксидом водорода: Ч. 2. Физико-химические основы синтеза силикалита титана золь-гель методом / С.М. Данов [и др.] // *Катализ в промышленности.* 2008. № 5. С. 32–41.

*Дата поступления  
в редакцию 02.08.2011*

**S.M. Danov, A.V. Sulimov, T.A. Ryabova, A.A. Ovcharov**

### **THE BASIC TENDENCIES OF DEVELOPMENT OF PRODUCTION PROPYLENE OXIDE**

The review of industrial ways of reception propylene oxide is presented; their advantages and lacks are considered. Manufacture process propylene oxide by heterogeneous-catalytic oxidation of propylene with an aqueous solution of hydrogen peroxide in the environment of organic solvent at presence titanium-containing silicalite was investigated and the estimation of prospects of its industrial realization is given.

*Key words:* propylene oxide, epoxidation, hydrogen peroxide, heterogeneous catalysis.