

# Новые технологии окисления

Создание технологии прямого синтеза пероксида водорода ускорит внедрение экономичного и экологичного НРРО-процесса получения дефицитного пропиленоксида

Ольга Ашпина  
Сергей Ким

## Сферы применения PO

Пропиленоксид является крупнотоннажным сырьем для производства целого ряда важнейших продуктов нефтехимии, таких как полиуретаны, гликоли, косметические средства, медицинские препараты и др. Жесткий полиуретан, получаемый на основе оксида пропилена через взаимодействие пропиленгликоля с многоатомными спиртами (например, глицерином), 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 в синтезе эфиров пропиленгликоля, эпихлоргидриновых каучуков, полиуретанов и полиэфирных смол (простых полиэфиров).

Структура потребления пропиленоксида в мировой практике представлена на диаграмме 1.

Что касается регионального потребления, то практически во всех экономически развитых регионах мира использование пропиленоксида в производстве полиэфирных полиолов преобладает, занимая долю около 60 %. В Китае этот показатель самый высокий — 71 % (см. таблицу 1).

## Мировой рынок PO

Сегодня в мире существуют четыре крупнейших производителя пропиленоксида — компании Lyondell, Dow, BASF, Shell.

Несомненным лидером является

компания Lyondell, располагающая суммарными мощностями в объеме около 2 млн т (с учетом СП). Недавно компанию поглотила Basell, купив акции Lyondell за 19 млрд долларов.

Суммарные мировые мощности по выпуску пропиленоксида в 2006 году достигли порядка 7,1 млн т/год. Следует отметить, что прирост мощностей в период с 2000 по 2005 годы составлял лишь около 3,4 %, а прирост спроса — 4–5 % в год, т. е. на рынке данного продукта — явный дефицит. Именно поэтому к 2005 году средний уровень загрузки мощностей у производителей возрос до 93–94 % (в 2000 году эта цифра составляла около 82–83 %).

Согласно данным компании Lyondell, мировой спрос на пропиленоксид к началу 2007 года достиг 6,5–6,7 млн т/

### Пропиленоксид

Пропиленоксид (PO) (метилоксиран, 1,2 — пропиленоксид, 1,2 — эпоксипропан)  $C_3H_6O$  — бесцветная, прозрачная, подвижная, легковоспламеняющаяся жидкость с эфирным запахом. Растворяется в большинстве органических растворителей, смешивается с водой. Для оксида пропилена характерны реакции присоединения, обусловленные относительной легкостью размыкания цикла.

год (в 2005 г. эта цифра составляла около 6,3 млн т/год).

По мнению аналитиков, в 2007–2008 годах ситуация в целом на рынке пропиленоксида будет оставаться достаточно напряженной в связи с ограниченным вводом новых мощностей в этот период, и более высокими темпами роста спроса на данный продукт в мире. В последующем, при удачном запуске новых производств в азиатском регионе, ситуация может улучшиться. К 2010 году мировой спрос на данный продукт может превысить 8 млн т/год.

Диаграмма 1. Структура потребления пропиленоксида в мировой практике

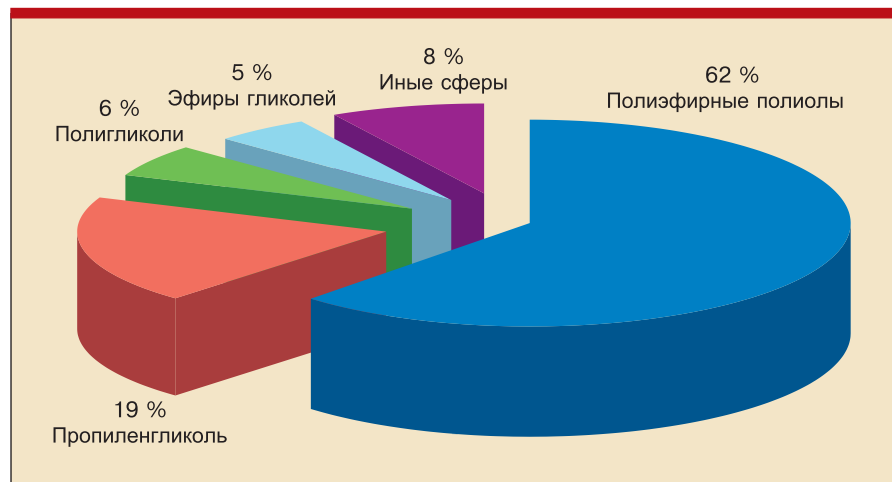
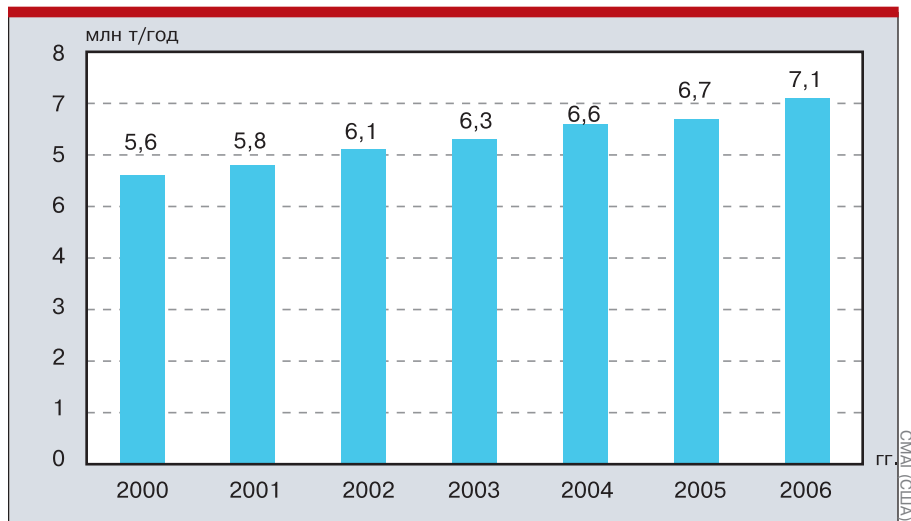


Таблица 1. Распределение по основным сферам применения в США, Западной Европе, Китае в 2005 г., %

	Сферы применения			
	Полиэфирные полиолы	Пропиленгликоль	Эфиры гликолей	Иные сферы
США	56	26	5	13
Зап. Европа	63	18	12	7
Китай	71	15	–	14

**Диаграмма 2. Динамика изменения мощностей по производству пропиленоксида в мире в 2000–2006 гг.**



Во многом этому будет способствовать рост объемов потребления пропиленгликоля в азиатском регионе, а именно в Китае. Стоит отметить, что согласно данным компании Merchant Research & Consulting, к 2015 году Китай станет крупнейшим рынком полиуретанов, в ближайшие годы темпы роста спроса в данном регионе будут составлять около 10 % в год. Практически аналогичные темпы роста будет демонстрировать и сектор полиэфирных полиолов — 10–15 % в год. Заметим, что в данный момент мировая промышленность поглощает порядка 4 млн т полиолов, 600 тыс. т из них — именно полиэфирные полиолы.

В данных условиях рост объемов потребления оксида пропилена в Китае является вполне закономерным. Потребление пропиленоксида в Китае за период с 1990 по 2000 годы выросло на 32,5 % и составило около 273 тыс. т. В последующие 5 лет этот показатель увеличивался на 18 % в год и достиг 630 тыс. т/год, а к 2010 году объем потребления может превысить 1,1 млн т/год.

### Российские производители

В России пропиленоксид могут предложить лишь два производителя — ОАО «Нижнекамскнефтехим» (Татарстан) и производственное объединение «Химпром» (г. Кемерово). На обоих предприятиях применяется хлоргидринный способ получения оксида пропилена, но на «Нижнекамскнефтехиме» функционирует и совместное производство пропиленоксида и стирола.

Суммарные мощности татарстанского предприятия составляют около 117–118 тыс. т/год, мощности предприятия в Кемерово — около 8 тыс. т/год. Россия явно не лидер.

### Способы получения РО

Среди промышленных методов получения оксида пропилена известны:

- хлоргидринный (из пропилена через пропиленхлоргидрин с последующим дегидрохлорированием);
- кумольный (эпоксидирование пропилена гидропероксидом пропиленбензола);
- совместное получение оксида пропилена и стирола;
- пероксидный (халкон-процесс, окисление пропилена надкислотами и гидропероксидами изобутана и этилбензола).

Первый метод имеет недостатки, связанные с использованием дорогостоящих —

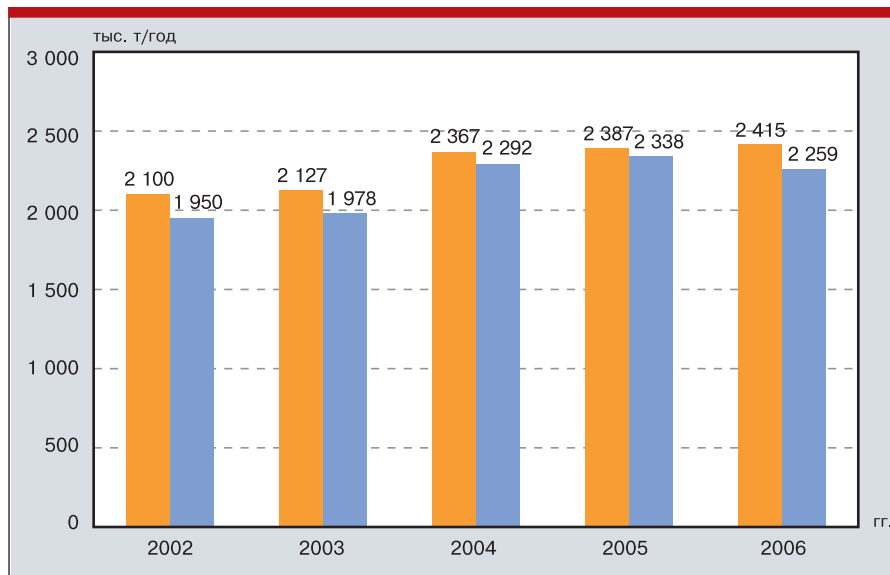
свободного хлора и гидроксида кальция, а также с образованием больших количеств разбавленного (5–6 %-ного) раствора хлорида кальция. Наиболее экономичный процесс — комбинирование с электролитическим производством хлора и каустика. При этом гидролиз пропиленхлоргидрина осуществляют при 80 °С раствором NaOH после электролиза, а образующийся раствор NaCl используют для растворения поваренной соли, направляемой на электролиз.

Для кумольной технологии получения пропиленоксида характерна высокая конверсия (99,5 %) и селективность (98–99,3 %). При этом на 1 т оксида пропилена требуется: 0,78 т пропилена, 0,21 т кумола, 0,06 т водорода. Технология апробирована в опытно-промышленном масштабе.

Способ совместного производства РО и стирола реализован в промышленном масштабе в ОАО «Нижнекамскнефтехим». Производство было запущено в эксплуатацию в декабре 1982 года. Уникальность его в том, что таких производств в мире всего четыре. Сырьем для производства служит этилбензол, который после окисления кислородом воздуха при температуре 130 °С превращается в гидропероксид и далее взаимодействует в присутствии молибденсодержащих катализаторов при температуре 90–100 °С и давлении 1,6–6,5 МПа с пропиленом. Затем протекает дегидратация метилфенилкарбинола при 180–280 °С в присутствии TiO<sub>2</sub> в процессе совместного получения стирола и оксида пропилена.

Пероксидный способ получения оксида пропилена, так называемый халкон-процесс, основан на взаимодействии пропилена с гидропероксидами, на-

**Диаграмма 3. Мощности по производству пропиленоксида в Западной Европе в 2000–2006 гг.**



пример, третичным бутилпероксидом. Процесс проводят при температуре 100–120 °С и давлении 2–3 МПа на катализаторе, содержащем оксид молибдена.

Заметим, что эффективная экономика в производстве пропиленоксида просматривается только в достаточно крупных, не менее 100 тыс. т/год, производствах. Наиболее удачный вариант при использовании хлоргидринного процесса — совмещенный, при выпуске хлор-щелочных производных. Однако рост цен на энергоресурсы и сырье, отмеченный в последнее время, вынуждает производителей искать пути снижения издержек. Одним из выходов является разработка и внедрение новых технологий.

Практически одновременно о начале разработки технологии производства оксида пропилена на основе пероксида водорода заявили компании Dow Chemical и BASF, а также Degussa, которая недавно сменила название на Evonik, и Uhde. Dow и BASF запланировали запуск производства мощностью 300 тыс. т на 2008 год, а компании Evonik и Uhde в мае 2006 года продали лицензию на процесс HPPO южнокорейской компании SKC. Запуск установки в корейском городе Ульсан состоится также в начале 2008 года, мощность производства составит 100 тыс. т оксида пропилена в год.

### HPPO-процесс

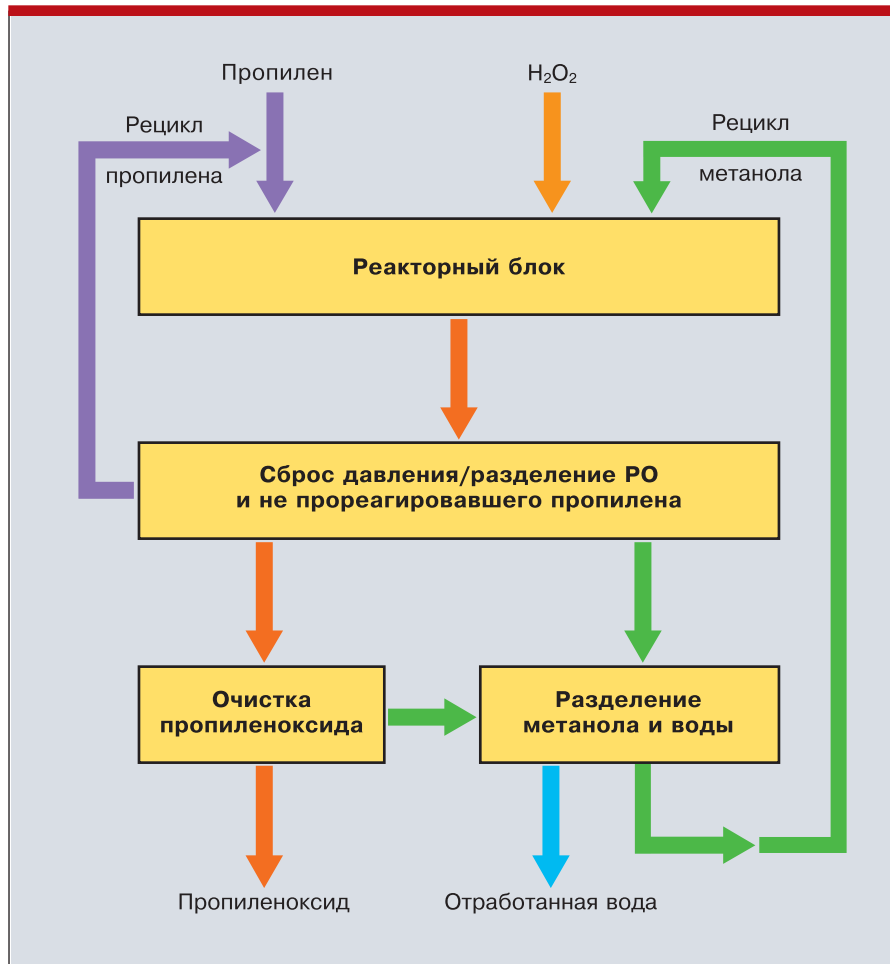
Многие исследователи пытались синтезировать пропиленоксид из пропилена и пероксида водорода, с целью упрощения и удешевления процесса, а также снижения больших объемов побочных продуктов. Благодаря нанокатализатору, разработанному химиками компании Evonik, это стало возможным. Совместно с немецкой компанией Uhde, осуществлявшей технологический инжиниринг, концерн Evonik разработал и технологию производства оксида пропилена на основе пероксида водорода (процесс HPPO), схема процесса представлена на рис. 1

Технологические преимущества нового процесса очевидны:

- никаких побочных продуктов кроме воды;
- высоко технологичный катализатор с долгим сроком службы;
- высокая степень превращения  $H_2O_2$ ;
- высокая селективность по пропилену.

Технология 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 HPPO-процесса следует

**Рис. 1. Технология производства оксида пропилена на основе пероксида водорода (процесс HPPO)**



выделить отсутствие опасного и токсичного реагента — хлора, а также солей, рецикл пропилена и растворителя — метанола (см. схему).

Эксклюзивным поставщиком пероксида водорода для установки PO в Южной Корее станет СП EvonikHeadwaters. EvonikHeadwaters приобрел производство пероксида водорода у компании Kemira Oyj, мощность установки, которая сегодня составляет 34 тыс. т, необходимо удвоить, чтобы бесперебойно снабжать сырьем завод PO. Пока туда будет поставляться пероксид, производимый «традиционным» антрахиноновым способом.

### Новый способ получения окислителя — H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Компания Evonik Industries производит пероксид водорода уже много лет антрахиноновым способом, разработанным в самой компании. Более 50 % производимого водного раствора H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> находит применение в первую очередь, в отбеливателях для целлюлозно-бумажной,

текстильной промышленности (50 %), а также в производстве дезинфицирующих веществ, перборатов и перкарбонатов для моющих средств, стиральных порошков и других видов бытовых химикатов. Заметим сразу, что раствор H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в метаноле, полученный методом прямого синтеза, для такого применения не годится. На сегодняшний день в химическом синтезе пероксид в больших объемах не применяется.

При традиционном антрахиноновом способе пероксид водорода (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) получают из водорода H<sub>2</sub> и кислорода O<sub>2</sub> через промежуточную стадию с помощью гидрохинона. Процесс происходит при участии органического носителя реакции и основан на реакциях гидрирования, окисления, экстракции и дистилляции. Полученный таким образом пероксид водорода поступает потребителям в виде водного раствора, концентрация которого может быть от 30 до 70%.

С 70-х годов прошлого века химики искали возможность прямого синтеза H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> из кислорода и водорода. Опыты не принесли значимых результатов, все



Реактор прямого синтеза пероксида водорода

предложенные варианты были небезопасны и экономически невыгодны. Одной из причин было отсутствие подходящего катализатора.

Первые успехи появились около двух лет назад. В концерне Evonik над новой перспективной технологией работало Проектное бюро интенсификации процессов совместно с бизнес-подразделением Building Blocks. Прямой синтез пероксида водорода — абсолютно новый способ получения  $H_2O_2$ , который Evonik разработал совместно с американской компанией Headwaters Inc.

Для нанокатализатора, предложен-

ного Headwaters, характерны высокая селективность, производительность и стабильность. При прямом синтезе происходит реакция водорода непосредственно с кислородом на нанокатализаторе. При этом жидкий метанол является растворителем для обоих газов, из которых затем получается конечный продукт —  $H_2O_2$ . Одностадийный способ получения — удачный пример интенсификации процесса. Техническая сторона вопроса: эффективный катализатор и наличие специального реактора.

Благодаря относительно низким капитальным и эксплуатационным затра-

там прямой синтез намного экономичнее традиционного антрахинонового метода, недостатком которого является рентабельность только в крупномасштабном производстве. Другое преимущество прямого синтеза заключается в том, что при таком методе пероксид водорода образуется в метаноле в виде разбавленного раствора, и может сразу применяться в различных органических синтезах, как в случае получения пропиленоксида из пропилена.

Недорогой метанольный раствор пероксида водорода, получаемый в прямом синтезе, в корне изменит ситуацию на рынке применения  $H_2O_2$  в химических процессах, например, при производстве капролактама, фенола, эпихлоргидрина.

## Перспективы

Одним из основных препятствий на пути химиков всегда была высокая взрывоопасность вещества —  $H_2O_2$ . Специалисты инновационного подразделения компании Evonik—Creavis Technologies & Innovation разработали модульный реактор, благодаря которому стал возможен точный локальный контроль над процессом, в том числе и при сильных экзотермических реакциях. Благодаря этой комбинации: разработанный Evonik реактор и нанокатализатор NxCat™ компании Headwaters, удалось получить технологию безопасного прямого синтеза пероксида водорода.

С начала 2005 года совместное предприятие EvonikHeadwaters успешно эксплуатирует пилотную установку прямого синтеза пероксида водорода в г. Ханнау-Вольфганг. Следующим этапом стало увеличение мощности установки. Осенью 2006 года состоялся запуск реактора, позволяющего производить десятки тонн метанольного раствора пероксида водорода в год. Это позволит компании Evonik использовать технологию производства оксида пропилена методом прямого окисления пропилена пероксидом водорода.

Сегодня ежегодное мировое потребление пероксида водорода составляет примерно 3 млн т в год. Специалисты считают, что новая технология прямого синтеза  $H_2O_2$ , предложенная Evonik-Headwaters, будет способствовать росту рынка пероксида водорода. Только применение  $H_2O_2$  в пероксидном способе получения пропиленоксида по новой технологии позволяет ожидать ежегодного роста потребления  $H_2O_2$  на 200 тыс. т в год. А рост производства оксида пропилена — дополнительных объемов сырья для полиуретанов и других дефицитных продуктов, что позволит удовлетворить растущий спрос потребителей. ■