



环氧丙烷 / 苯乙烯联产法生产工艺综述

杨成德, 顾晓吴

(苏州健雄职业技术学院 生物与化学工程系, 江苏 太仓 215411)

摘要: 讨论了环氧丙烷联产法的技术情况和生产方法, 通过对乙苯过氧化反应机理、分析方法、氧化工艺、动力学研究进展的对比, 提出了工艺技术改进的措施。

关键词: 环氧丙烷; 联产法; 生产工艺

中图分类号: TQ223.26

文献标识码: A

文章编号: 1671-931X (2016) 01-0096-04

环氧丙烷(PO)是一种重要的有机化工产品, 广泛应用于化工、轻工、医药、食品和纺织等行业。目前工业生产中环氧丙烷的主要工艺有氯醇法, 联产法和直接氧化法(HPPO)。氯醇法属于淘汰技术。联产法又称共氧化法、间接氧化法和氢过氧化法^[1]。根据原料和联产品的不同, 该法分为乙苯共氧化法(PO/SM法), 异丁烷共氧化法(PO/TAB法), 异丙苯氧化法(CHP法)等; 环氧丙烷生产工艺还有过氧化氢直接氧化法(HPPO法)、氧气直接氧化法。其中HPPO法已经实现工业化; 本文主要讨论联产法。

一、联产法生产工艺简介

(一) 乙苯共氧化法(PO/SM)

PO/SM联产法由 Arco 公司开发成功, PO/SM联产法的优点是原料价格低, 设备成本低, 污染较少; 缺点是对原料质量要求高, 会产生大量的副产物, 需平衡大量联产产品, 1973 年在西班牙首次实现工业化生产。在 130~160℃、0.3~0.5MPa 下, 乙苯在液相反应器中被氧气氧化生成乙苯氢过氧化物(EBHP), 生成的乙苯氢过氧化物经提浓到 17%后进入环氧化工序, 在反应温度为 110℃、压力为 4.05MPa 条件下,

与丙烯发生环氧化反应成环氧丙烷和 α -甲基苄醇。环氧化反应液经过蒸馏得到环氧丙烷, α -甲基苄醇在 260℃、常压条件下脱水生成苯乙烯。

PO/SM 联产法的特点是不需要高温反应, 可以同时联产苯乙烯和环氧丙烷两种重要的有机化工产品, 联产装置的投资费用要比单独的环氧丙烷和苯乙烯装置低 25%, 操作费用低 50%以上, 因此采用该法建设大型生产装置时更具竞争优势, 不足之处在于受联产品市场状况影响较大^[2]。

(二) 异丁烷共氧化法(PO/TBA)

1969 年在美国 Texas 建成了第 1 套工业化装置。以异丁烷为原料的共氧化法工艺由过氧化、环氧化和脱水加氢三步完成。此过程不需催化剂, 但需加稳定剂, 并需中和反应生成的酸。反应产物叔丁基氢过氧化物和叔丁醇的总收率超过 90%。反应中生成的联产物叔丁醇不需除去, 它在丙烯环氧化生成 PO 的反应中起稀释剂和溶剂的作用。叔丁基氢过氧化物在钼催化剂存在下与过量丙烯在多级环氧化反应器中进行液相反应得到 PO 和叔丁醇。反应条件为温度 80~130℃, 接触时间为 0.3~2.0h, 反应压力为 1.8~7.0MPa, 1mol 氢过氧化物催化剂含量为 0.001~

收稿日期: 2015-10-08

基金项目: 苏州健雄职业技术学院 2013 年青年基金项目“乙苯液相氧化的工艺研究”(项目编号: 2013QNJJ11)研究成果。

作者简介: 杨成德(1962-), 男, 四川遂宁人, 苏州健雄职业技术学院生物与化学工程系副教授, 研究方向: 化工高职教育与科研; 顾晓吴(1984-), 男, 江苏太仓人, 苏州健雄职业技术学院生物与化学工程系讲师, 研究方向: 化学工程。

0.006mol^[3]。

(三) 异丙苯氧化法(CHP法)

住友(Sumitomo)化学公司开发了一种用异丙苯过氧化氢(CHP)作原料来生产PO的高效率生产工艺,它采用钛基催化剂固定床反应器,使CHP与丙烯反应生成PO和 α -甲基苄醇(CMA),在分离产品PO后,使CMA脱水生成 α -甲基苯乙烯,然后再加氢生成异丙苯(CM),进而氧化为CHP,循环使用^[4]。该工艺无联产品生成,因而装置投资费用比PO/SM法约低1/3。住友化学公司与Lyondell化学公司合资组建的日本Oxirane公司于2003年初在日本千叶投产了1套基于该工艺的20万的PO生产装置,在2005年11月底完成解瓶颈工作后,现已达到满负荷生产;同时住友化学公司在沙特阿拉伯合资建造1套基于该技术的PO装置,2008年投产运行^[5]。

二、联产法生产工艺的反应机理

(一) 烃类氧化反应机理

过氧化是指用分子氧来氧化适当的烃类(指叔碳或仲碳上的氢原子)生成有机氢过氧化物的过程,过氧化反应过程一般是在液相进行,属自由基链式反应机理^[6],一般不使用催化剂或只加入少量引发剂及一些助剂。引发剂一般是母体有机氢过氧化物的钠盐(如乙苯氢过氧化物钠盐),加入量在0.05%~0.2%之间。反应机理大致可分成三个阶段:链引发、链传递、链终止;一般认为^[7]过氧化反应为零级反应,反应的进行与浓度无关,而与物料的停留时间有关;但有机氢过氧化物的分解是二级反应,因此要求严格控制一定的转化率,并尽量减少物料的返混。

(二) 动力学研究

乙苯液相过氧化反应一般遵循烃类自由基反应的规律,主要分为链引发、链传递和链终止三个过程。目前,国内外对于乙苯液相过氧化化的动力学研究,主要还是在常压催化体系中进行^[6-7],即向反应中加入了一定量的引发剂,以提高反应速率;由于反应过程中会产生两个产物,即链传递反应生成的RO₂H和链终止反应生成的RO₂R,因而也产生了典型的选择性问题。通常,这两个产物都要经历随后的氧化反应,生成大量的最终产物。

山东省化学研究所进行了乙苯液相氧化动力学研究,在0.2~0.3MPa的压力下,130~160℃的温度范围内,以乙苯氧化产物自身作引发剂,研究了乙苯液相氧化的表观反应动力学,发现乙苯氧化生成乙苯氢过氧化物为零级反应,乙苯氢过氧化物分解成副产物的反应为一级反应,并建立了乙苯液相氧化的表观反应动力学模型。通过对反应温度和转化率、选择性关系的讨论及实验验证,提出要达到转化率8%(mol)、选择性88%,反应温度低于145℃;该项研究为工业反应器的选型及工艺条件的最优化提供依

据。

(三) 分析方法

乙苯液相过氧化体系的产物主要为乙苯氢过氧化物(EBHP)、 α -甲基苄醇(MBA)和苯乙酮(ACP)。由于乙苯氢过氧化物在高温时易分解,因此关于采用气相色谱分析EBHP的报道较少,U.Stnescu等^[8]利用气相色谱对体系中可能存在的各种物质进行了较好的分离,但对于含有乙苯氢过氧化物体系的分析,通常采用较多的分析方法是:先用碘量法定量分析乙苯氢过氧化物,再加入三苯基膦生成稳定的 α -甲基苄醇,最后利用气相色谱定量分析副产物MBA和ACP等^[9],从而得到了EB转化率和EBHP选择性。

三、联产法生产工艺进展

催化剂的选用和生产工艺的改进无疑在化工生产过程中占据非常重要的位置,下面一一进行讨论。

(一) 催化剂

由于乙苯在常压下的沸点为135.5℃,因此乙苯在常压条件下过氧化反应的温度一般低于130℃,反应十分缓慢。研究人员为了提高常压条件下乙苯液相过氧化化的反应速率,向反应体系中加入了适量的催化剂,以期缩短反应时间,同时达到更加理想的转化率和选择性。

有研究者向反应物中添加少量Na/K的氢氧化物或Na/K盐,提高乙苯液相氧化制备EBHP的反应速率与选择性^[5],在乙苯溶液中添加适量BaO,乙苯过氧化反应的选择性和收率都有所改善,添加的BaO占乙苯质量分数范围为0.0005~0.15wt%,最佳范围为0.002~0.04wt%。过量BaO会催化EBHP分解,对反应不利,因此必须在制备EBHP后分离。该专利还提及在乙苯溶液中添加少量烃类氢过氧化物作为引发剂,消除氧化反应诱导期,提高反应早期的速率。

Toribio等人^[10]在前人工作基础上,对乙苯液相氧化反应机理进行了更加深入的研究,发现该氧化反应中,主产物是乙苯氢过氧化物(EBHP),同时还生成了少量苯乙酮(ACP)和 α -甲基苄醇(MBA),进而推断C-H键活化只发生在烷基链上。BaO做催化剂的条件下,钡浓度低于1ppm,EBHP的生成速率随钡浓度的增加而加快,高于1ppm后情况则相反。此外,钡化合物的种类对EBHP生成速率有重要影响。

选择可溶性乙酰丙酮过渡金属络合物作为烃类液相氧化反应的催化剂已经有所报道^[9],特别是乙酰丙酮-镍(II)络合物与季铵盐和大环多醚类的复合催化体系在乙苯氧化反应中的应用。

Ramón Alcántara等人^[11]研究了二乙酰丙酮化镍(II)和四正丁基四氟硼酸铵复合催化体系下乙苯的液相空气氧化,反应在常压条件下于搅拌釜式反应器内进行,可得到乙苯氢过氧化物。他们定量考察了

温度、搅拌速度、催化剂浓度对乙苯转化率和乙苯氢过氧化物选择性以及生成动力学速度的影响。

Toribio 等人^[12]也研究了季铵盐对反应的影响,认为季铵及阴离子的种类和浓度对反应速率均有影响。在不同种类的季铵溴化盐条件下,受益于铵盐对 EBHP 交互作用的支持,乙苯的转化率得到提高;此外,Ni(acac)₂/18-crown-6 复合催化体系也有所报道。

(二)工业生产技术

工业生产过程中,为了避免杂质的引入,乙苯液相过氧化过程一般不添加任何催化剂,但为了减少乙苯氢过氧化物的分解,需要加入一定量的碱(如碳酸镁)作稳定剂,还可以采用分段变温工艺^[12],分段变温条件可以保证 EBHP 收率的同时缩短反应时间,与等温条件相比,达到相同反应时间时,变温情况副产物更少。专利提出将反应分为两个阶段,反应前段温度控制在 135℃~165℃,反应后段温度降为 125℃~135℃,降温可以任何速率,只要确保后段的平均温度低于前段。

基于分段变温,有出现了串联多个独立的反应器,控制物料返混,在基本恒压条件下,利用惰性气体循环实现液相各反应区的逐段降温,从而改进乙苯液相分子氧化反应;这种控温方式的好处在于能够提高反应选择性,更好地控制进出各反应区域的氧气分压,减小热能降级,脱除循环乙苯液体中的水和有机酸等。

专利提出将有效氧分压维持在 0.07kPa~172.37kPa,能够提高 EBHP 收率和减少副产物生成,最适宜的氧分压范围为 0.7kPa~27.58kPa。

巴斯夫公司和陶氏化学公司合作使用过氧化氢直接氧化法生产环氧丙烷,该工艺技术(HPPO)过程,在管式反应器中,在中温和液相低压下,使用甲醇作为溶剂,丙烯采用 H₂O₂ 被环氧化,使用 TS-1 硅酸盐催化剂,提高转化率和产品选择性;H₂O₂ 可完全转化,少量的丙烯排气流进入现有的丙烯网络或循环至反应器。反应出口物流中的排气(丙烯)、粗 PO 和甲醇通过蒸馏进行分步分离。比常规的氯醇法或苯乙烯单体(SMPO)法生产 PO,会分别产生含氯废物或大量苯乙烯单体。但该工艺因无联产品和仅生成环氧丙烷而投资较少,基础建设费用比常规环氧丙烷工艺大大降低。

可见,目前世界上拥有联产法工艺专利转让权的生产商全部是国外公司,对乙苯液相过氧化工艺进行深入研究,并取得成果的也大多为国外研究机构。

四、结语

综上所述,国内对乙苯液相过氧化工艺的研发工作虽然开展多年,但是成果较少,一些理论研究的

工业化还远远不够,短期来看,可在以下两个方面取得突破。

(一)采用无取代过氧化氢

所有的共氧化法的共同特征都是采用某种有机过氧化氢化合物作为氧化剂,因此很自然会联想到,如果采用最简单的无取代过氧化氢(HP)来进行丙烯的氧化而高收率地生成环氧丙烷能够得以实现,那么因为过氧化氢在氧化丙烯的同时自身将还原成为水,就可以避免任何麻烦的联产物和环保问题,目前许多公司投入大量财力,在这个方向做出了很多探索,取得了很多成果。

(二)采用合理的引发剂

引发剂的分类可以按照引发剂的分解方式将引发剂分为热分解型和氧化还原分解型两类;也可以按照其溶解性能分为水溶性引发剂(如无机类的过硫酸盐、过氧化氢等)和油性(溶于单体或有机溶剂)的有机类引发剂;也可按照引发剂的使用温度范围,在 100℃以上使用烷基过氧化物、烷基过氧化氢物、过氧化酯等;在 40~100℃使用偶氮二异丁腈、过氧化二酰、过硫酸盐等;根据聚合反应的温度要求来选择引发剂。如果高温引发剂用在中温范围聚合,则分解速率过低,而使聚合时间延长;如果中温引发剂用于高温范围聚合,则分解速率过快,引发剂过早消耗,在低聚合转化率阶段就停止反应。

参考文献:

- [1] 董翠平. 环氧丙烷的生产技术及其成本比较[J]. 扬子石油化工, 2007, 22(1): 38.
- [2] 周寿祖, 朱凤梅. PO 生产技术进展[J]. 化工与腐蚀控制, 2002, 5(2): 30.
- [3] 郑薇. PO 生产技术进展 [J]. 精细石油化工进展, 2001, 11(2): 31.
- [4] R. A. Sheldon, J.K.Kochi. Metal-catalyzed Oxidations of Organic Compounds[M]. New York: Academic, 1981.
- [5] Ching-Yong Wu, Harold E. Swift, John E. Bozik, Gulf Research & Development Company. Preparation of ethylbenzene hydroperoxide[P]. US: 4158022, 1979.
- [6] L.Reich, S.S.Stivala. Autoxidation of Hydrocarbons and Polyolefins[M]. New York: Dekker, 1969.
- [7] M. N. Emmanuel, E.T.Denisov, Z.K.Maizus, B.J.Hazzard. Liquid Phase Oxidation of Hydrocarbons [M]. New York: Plenum, 1967.
- [8] U. Stnescu, A. Frcas, V. Petruta. Gas Chromatographic Analysis of Ethylbenzene Hydroperoxide[J]. Chromatographia: Short Communication, 1982, 15(3): 183-185.
- [9] T. H. Bennur, D. Srinivas, S. Sivasanker. Oxidation of ethylbenzene over "neat" and zeolite-Y-encapsulated copper tri- and tetraaza macrocyclic complexes [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2004, (207): 163-171.

- [10] P.P. Toribio, J.M. Campos-Martin, J.L.G. Fierro. Liquid-phase ethylbenzene oxidation to hydroperoxide with barium catalysts [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2005, (227): 101-105.
- [11] Ramón Alcántara, Laureano Canoira, Pedro Guilherme Joao, José-Maria Santos, Ignacio Vázquez. Ethylbenzene oxidation with air catalysed by bis(acetylacetonate)nickel (II) and tetra-n-butylammonium tetrafluoroborate [J]. Applied Catalysis A: General, 2000, (203): 259-268.
- [12] P.P. Toribio, J.M. Campos-Martin, J.L.G. Fierro. Role of quaternary ammonium salts in the liquid-phase oxidation of ethylbenzene to hydroperoxide with molecular oxygen [J]. Applied Catalysis A: General, 2005, (294): 290-297.

[责任编辑: 郭群]

Review of Epoxypropane/Styrene Combined Method Production Technology

YANG Cheng-de, GU Xiao-wu

(Department of Biological and Chemical Engineering, Suzhou Chien-Shiung Institute of Technology, Taicang 215411, China)

Abstract: This paper discusses technological conditions and technique of combined method of epoxypropane. Based on the comparison of reaction mechanisms of epoxypropane peroxide, analytic methods, oxidation processes and kinetics research progress, measures for technology improvement are put forward.

Key words: epoxypropane; combined method; review

(上接第 95 页)

On Effect of Curcumin on Insulin Resistance and TNF- α in High Fat Diet Fed Rats

CHEN Jie

(School of Biology Engineering, Wuhan Polytechnic, Wuhan 430074, China)

Abstract: This study is conducted to investigate the effect of curcumin on the progression of insulin resistance and type 2 diabetes mellitus (T2DM) and the mechanisms underlying this effect. Insulin resistance and T2DM were induced in male Sprague Dawley rats by high fat diet (HFD) feeding for 60 days. Prophylactic oral administrations of curcumin (80 mg/kg), rosiglitazone (1 mg/kg), their combination or vehicle (in control groups) started along with HFD feeding in different groups. After 60 days of treatments, blood was collected for detecting changes of FBG, FINS, TC, HDL, TG, LDL and FFA. Insulin resistance (HOMA2-IR) was calculated using a computer model of the Homeostasis Model Assessment (HOMA2). Plasma level of TNF- α was determined by radioimmunoassay. Curcumin showed an anti-hyperglycemic effect and improved insulin sensitivity, and this action may be attributed at least in part to its anti-inflammatory properties as evident by attenuating TNF- α levels in HFD fed rats, and its anti-lipolytic effect as evident by attenuating plasma free fatty acids.

Key words: curcumin; insulin resistance; type 2 diabetes mellitus; TNF- α ; free fatty acid (FFA)