

БРЕЙ

Володимир Вікторович —
член-кореспондент НАН
України, директор Інституту
сорбції та проблем ендоекології
НАН України

ЩУЦЬКИЙ

Ігор Валентинович —
генеральний директор
ТОВ «Виробнича група
«Техінсервіс»

ПІДСАДЮК

Іван Михайлович —
генеральний директор
ТОВ «Карпатнафтохім»

НОВА ВІТЧИЗНЯНА НРРОа ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА ПРОПІЛЕНОКСИДУ

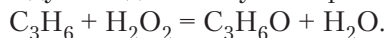
У статті наведено короткий опис етапів розроблення нової НРРОа технології одержання пропіленоксиду з пропілену та пероксиду водню — від лабораторного реактора до пілотної установки потужністю 2 тис. т/рік. Суть нової технології полягає в заміні токсичного метанолу як розчинника в реакції епоксидування пропілену на доступний ацетонітрил, використанні запропонованого каталізатора TIS-1, триреакторного блока з роздільною подачею пероксиду водню, абсорбера для насичення азеотропного ацетонітрилу пропіленом, застосуванні моноетаноламіну замість токсичного гідразингідрату для глибокого очищення товарного пропіленоксиду. На основі розробленої НРРОа технології ТОВ «Карпатнафтохім» має намір організувати виробництво пропіленоксиду потужністю 130 тис. т/рік.

Ключові слова: пропіленоксид, промислове виробництво, НРРОа технологія, каталізатор TIS-1.

Пропіленоксид — прозора, низькокипляча (34 °С) рідина з ефірним запахом, належить до багатотоннажних продуктів органічного синтезу зі світовим виробництвом на рівні 8 млн т/рік [1, 2]. Як високореакційна сполука, пропіленоксид легко реагує зі сполуками, що містять активний атом водню, — спиртами, кислотами, амінами. Близько 60–70 % виробленого пропіленоксиду використовують для синтезу олігомерів, які застосовують при виробництві жорстких та гнучких поліуретанових пін (теплоізоляція, холодильники, будівельні піни, м'які меблі, автомобільні сидіння тощо) [1–3]. До 25 % пропіленоксиду витрачається на виробництво пропіленгліколю та плуроників — співполімерів етилен- та пропіленоксидів [1–3].

Зараз виробництво пропіленоксиду здійснюють трьома основними способами. За «старим» хлоргідринним процесом на основі пропілену і хлору виробляють близько 40 % пропіленоксиду [1, 2]. Другий, доволі цікавий Халкон-процес ґрунтується на етилбензолі та пропілені і дозволяє одержати паралельно з пропіленоксидом цінний стирол, проте в цьому процесі, як і в процесі на основі ізобутану, на першій стадії окиснення утворюються вибухонебезпечні пероксидні сполуки [1, 2].

Однак найбільш перспективним та економічно вигідним методом промислового одержання пропіленоксиду вважають процес НРРО (hydrogen peroxide to propylene oxide) з використанням пропілену і пероксиду водню [1–3]. Цей процес перебігає з утворенням пропіленоксиду та води і описується реакцією:



З точки зору атомної ефективності (Е-фактора) та екологічності НРРО процес відповідає вимогам «зеленої хімії».

Основою для реалізації НРРО процесу стало дослідження фахівців лабораторії компанії ENI (Італія), в якому було встановлено, що титановмісний цеоліт TS-1 ефективно каталізує приєднання пероксиду водню до олефінів з утворенням епоксидів [4, 5]. І на сьогодні всі запатентовані промислові катализатори НРРО процесу містять у своєму складі титаносилікаті TS-1. Через майже 25 років після публікації першого патенту ENI, у 2008 р., було запущено першу установку за технологією Evonik-Uhde НРРО потужністю 100 тис. т пропіленоксиду на рік, а вже у 2009 р. BASF і Dow Chemicals запустили в Амстердамі завод потужністю 300 тис. т пропіленоксиду на рік. На сьогодні у світі експлуатується вісім НРРО установок сумарною потужністю 2280 тис. т/рік. На всіх цих установках використовують метанол як необхідний компонент вихідної реакційної суміші для цього рідиннофазного процесу, який проводять під тиском 20–30 атм і за температури 40–50 °С.

В Україні ТОВ «Карпатнафтохім» у м. Калуш є єдиним, але досить потужним виробником товарного етилену і пропілену шляхом піролізу (за температури 700–800 °С) вуглеводневої сировини, переважно легких бензинових фракцій. Так, у 2020 р. було вироблено 200 тис. т етилену і 88 тис. т пропілену. На відміну від етилену, який повністю перероблюється у полівінілхлорид та поліетилен високої густини, весь пропілен експортується до європейських країн. Тому постало досить нагальне питання щодо перероблення пропілену на підприємстві «Карпатнафтохім» у більш цінний продукт, який користується високим попи-

том. Як відомо [6], на основі пропілену можна одержувати досить багато корисних речовин, насамперед поліпропілен, акрилонітрил, акрилову кислоту, пропіленоксид, кумол (потім фенол), алілхлорид, ізопропанол та ін. За результатами проведеного маркетингового аналізу було прийнято рішення про організацію власного виробництва пропіленоксиду за НРРО технологією з використанням метанолу.

Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, який уже давно співпрацює з ТОВ «Виробнича група «Техінсервіс» у напрямі розроблення нових технологій, зокрема технологій переробки біоетанолу [7], запропонував замінити токсичний метанол на доступний ацетонітрил і створити вітчизняний катализатор для цього процесу.

Метанол, як розчинник у НРРО процесі, виконує дві основні функції: по-перше, забезпечує утворення однофазної реакційної суміші в системі рідкий пропілен – 40–60 % водний розчин H_2O_2 – метанол, що забезпечує перебіг реакції епоксидування, а по-друге, знімає тепло цієї сильно екзотермічної реакції (50 ккал/моль). Однак при цьому метанол частково окиснюється до формальдегіду, що зумовлює необхідність його регенерації через каталітичне гідрування формальдегіду воднем в окремому реакторі. Крім того, метанол легко взаємодіє з пропіленоксидом з утворенням побічних 1- та 2-метоксипропіленгліколів. Саме ці недоліки токсичного метанолу і спонукали до заміни його на ацетонітрил.

Основною причиною, чому ацетонітрил не використовували в НРРО процесі, є утворення азеотропу CH_3CN (80 мас.%)– H_2O , тобто реакційна суміш розбавляється водою. Свого часу фахівці компанії «Техінсервіс» розробили технологію зневоднення етанолу із застосуванням цеолітних мембран, яку було апробовано у виробництві біоетанолу [7]. Тому планувалося застосувати цю технологію для зневоднення азеотропного ацетонітрилу.

Лабораторні дослідження епоксидування пропілену 60 % перекисом водню з використанням 100 % ацетонітрилу було розпочато в листопаді 2017 р. Зокрема, певні труднощі

виникали з дозуванням рідкого пропілену в проточний реактор під тиском 30 атм. Паралельно в Інституті розробляли власний гранульований каталізатор на основі TS-1. У червні 2018 р. науковці Інституту передали компанії «Техінсервіс» основні вихідні дані щодо складу реакційної суміші, тиску, температури, навантаження на каталізатор для проектування пілотної установки потужністю 2 тис. т пропіленоксиду на рік.

Інженери виробничої групи «Техінсервіс» розробили оригінальну, повністю автоматизовану технологічну схему виробництва пропіленоксиду за новим процесом, який було названо НРРОа [8]. Зокрема, вперше було застосовано послідовну триреакторну схему з роздільною подачею пероксиду водню, абсорбер для насичення ацетонітрилу пропіленом, сепаратор під тиском 25 атм для здуву побічного кисню азотом, цеолітні модулі для зневоднення азеотропного ацетонітрилу. Також було запатентовано каталізатор TIS-1 на розроблений процес [9].

На початку 2019 р. підприємство «Карпатнафтохім» виділило майданчик на території олефінового заводу, на якому почали монтаж НРРОа установки. Основне обладнання – 3 реактори, 6 ректифікаційних колон, сепаратор, абсорбер, теплообмінники, цеолітні модулі – було виготовлено на Гребінківському заводі ТОВ «Виробнича група «Техінсервіс». І вже в червні 2020 р. було здійснено успішний запуск НРРОа установки (рис. 1).

Отже, в досить стислі терміни, за 3 роки, нову технологію вдалося реалізувати від лабораторного реактора до пілотної установки.

Принципову схему НРРОа процесу наведено на рис. 2.

Свіжий та рецикловий пропілен стискається потужним (110 кВт) компресором до 16 атм і подається в адсорбер, у якому він насичує рецикловий азеотропний ацетонітрил. Далі ця рідка суміш за допомогою насоса подається в реакторний блок під тиском 30 атм. У реакторний блок подається також 60 % пероксид водню, причому його подача може здійснюватися в різній кількості в кожний з трьох реакторів.



Рис. 1. НРРОа установка з виробництва пропіленоксиду на ТОВ «Карпатнафтохім»

Вихідна продуктова суміш надходить у сепаратор, де в потоці азоту відокремлюється побічний кисень, а потім на дві колони, де розділяються пропіленоксид, пропілен та обводнений ацетонітрил. Останній після відо-

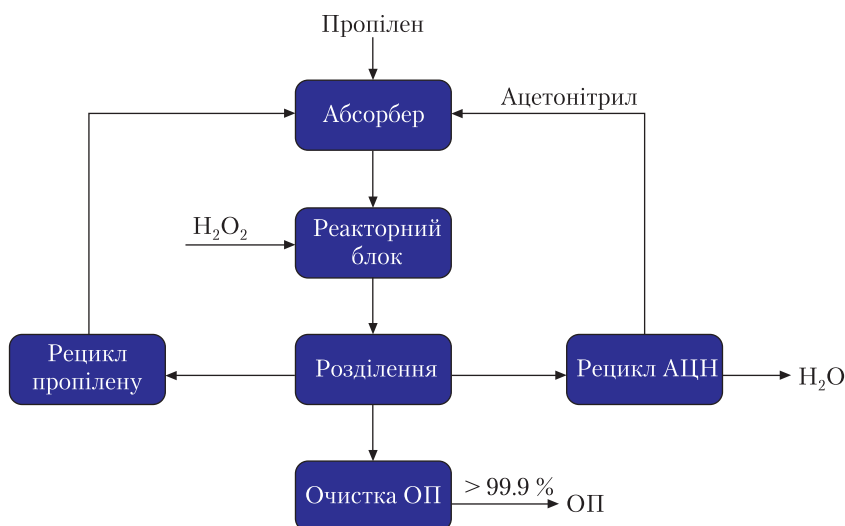


Рис. 2. Схема НРРОа процесу

кремлення від води в ректифікаційній колоні повертається в рецикл. Фінішна очистка пропіленоксиду від домішок води, ацетонітрилу і альдегідів відбувається в ректифікаційній колоні заввишки 34 м, що дає змогу одержати товарний оксид пропілену чистотою понад 99,95 мас. %.

Установка є досить складною системою, окремі елементи якої працюють як під підвищеним (30 атм), так і під зниженим (0,1 атм) тиском і за температур від -30 до $+150$ °С. Установка включає крім основного обладнання 12 ємностей, 15 теплообмінників, складну систему трубопроводів, які обслуговують 23 насоси. До НРРОа комплексу входять облаштовані належним чином ємності для зберігання 60 % пероксиду водню і товарного пропіленоксиду. Установка оснащена сучасною високовартісною системою пожежогасіння. Обсяг загальних капіталовкладень перевищив 10 млн доларів США.

Незважаючи на умовну простоту перебігу реакції епоксидування пропілену, реалізація НРРОа процесу виявилася досить складною як у хімічному, так і в технічному аспектах. Основною побічною реакцією є розклад пероксиду водню на кисень і воду, що відбувається як у кислому, так і в лужному середовищі. Оскільки H_2O_2 є слабкою кислотою, потрібно

додавати, як і в НРРО процесі, водний розчин аміаку для нейтралізації вихідної реакційної суміші до $\text{pH} = 6-8$. Витрати H_2O_2 на утворення пропіленоксиду сягають 98 %, але утворений кисень все одно становить вибухонебезпечну загрозу, і його не можна допускати на колони розділення і ректифікації. Тому на виході з реакторів було встановлено автоматизований вузол видалення кисню з розбавленням його азотом до вибухобезпечних концентрацій.

Товарний пропіленоксид повинен мати чистоту не менш як 99,95 %. Основними домішками у НРРОа процесі, як і в НРРО процесі, є вода і альдегіди, переважно ацетальдегід. Для видалення альдегідів спочатку використовували традиційний гідрозингідрат, але потім у результаті оптимізації роботи установки його замінили на нетоксичний і більш доступний моноетаноламін.

Загалом можна сказати, що наша пілотна установка повністю виправдала своє призначення як необхідний етап переходу до великотоннажного промислового виробництва. Більше року знадобилося на налагодження і доведення процесу до промислового рівня, що потребувало значних зусиль науковців, інженерів, операторів, аналітичної служби та обслуговуючого персоналу. Так, установку цілодобово обслуговує штат з 16 працівників, у

тому числі 4 операторів, інженера-технолога та інженера-механіка.

Протягом року в початкову технологічну схему було внесено істотні зміни. Ми відмовилися від використання цеолітних модулів і однієї колони для зневоднення ацетонітрилу, оскільки використання 83–85 % CH_3CN не приводило до значного погіршення виходу пропіленоксиду. Це дозволило помітно зменшити енергетичні витрати. Проте досягнення високої чистоти товарного пропіленоксиду > 99,95 % потребувало виготовлення і монтажу додаткової колони його глибокого очищення. Значним успіхом слід вважати застосування моноетаноламіну замість токсичних аміаку і гідразингідрату в процесі одержання пропіленоксиду з пропілену і пероксиду водню. Це зроблено вперше.

Зараз установку виведено на проєктний режим виробництва 250 кг пропіленоксиду на годину (2000 т/рік) і передано в експлуатацію підприємству «Карпатнафтохім», яке уклало контракти та постачає вироблений товарний пропіленоксид в Європу.

За основними показниками — витрати пропілену (0,77 т) та пероксиду водню (0,68 т) на

1 т пропіленоксиду — наша технологія НРРОа не поступається промислового Evonik-Uhde НРРО процесу [3]. Світовий лідер з виробництва пропіленоксиду за НРРО технологією — компанія BASF визнала наш НРРОа процес як дійсно нову промислову технологію. Зараз спільно з BASF розробляється технологія великотоннажного виробництва нашого каталізатора TIS-1 як менш ресурсо- і енергозатратного, а отже, дешевшого за відомі аналоги.

На нашу думку, співпрацю промисловців ТОВ «Виробнича група «Техінсервіс» і ТОВ «Карпатнафтохім» з науковцями Інституту сорбції та проблем ендоекології НАН України з розроблення нової технології можна розглядати як приклад розвитку цієї світової тенденції у вітчизняних умовах.

ТОВ «Карпатнафтохім» має намір побудувати промислове виробництво пропіленоксиду потужністю 130 тис. т/рік за НРРОа технологією.

На завершення автори статті хотіли б висловити подяку всім науковцям та інженерам, які брали участь у реалізації цієї нової технології, особливо Є.В. Каськову, О.Ю. Дагаєву, М.Є. Шаранді.

REFERENCES

[СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ]

1. Russo V., Tesser R., Santacesaria E., Di Serio M. Chemical and Technical Aspects of Propene Oxide Production via Hydrogen Peroxide (НРРО Process). *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. **52**(3): 1168–11178. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie3023862>
2. Perez Ferrandez D.M. *Alternatives for the production of propene oxide*. Technische Universiteit Eindhoven, 2015.
3. Propylene Oxide. The Evonik-Uhde НРРО Technology: Innovative, Profitable, Clean. https://ucpedn.thyssenkrupp.com/_legacy/UCPthyssenkruppBAIS/assets.files/products___services/chemical_plants___processes/organic_chemicals___petrochemicals/2018-06-06_propylene-oxide-broschuere_zf.pdf
4. Clerici M.G., Bellussi G., Romano U. Synthesis of propylene oxide from propylene and hydrogen peroxide catalyzed by titanium silicalite. *J. Catal.* 1991. **129**(1): 159–167. DOI: [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(91\)90019-Z](https://doi.org/10.1016/0021-9517(91)90019-Z)
5. Patent of Europe EP0100118B1. Neri C., Buonomo F., Anfossi B. Process for the synthesis of glycol monomethylethers. Publ. 10.02.1985.
6. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Vol. 20. Wiley, 2004.
7. Brei V.V., Shchutskyi I.V. Bioethanol in Ukraine. *Visn. Nac. Acad. Nauk Ukr.* 2016. (6): 71–76. DOI: <https://doi.org/10.15407/visn2016.06.071>
[Брей В.В., Щуцький І.В. Біоетанол в Україні. *Вісн. НАН України*. 2016. № 6. С. 71–76].
8. Patent of Ukraine № 133250. Shchutskyi I.V. et al. The method of obtaining propylene oxide. Publ. 12.11.2018.
[Патент України №133250. Щуцький І.В., Галузинський О.Г., Пронько Д.Ю., Брей В.В. Спосіб одержання оксиду пропілену. Опубл. 25.03.2019. Бюл. № 6/2019].

9. Patent of Ukraine № 142563. Brei V.V. et al. The method of obtaining catalyst of epoxidation of propylene TIS-1. Publ. 10.06.2020.

[Патент України № 142563. Брей В.В., Щуцький І.В., Милін А.М., Шаранда М.Є. Спосіб одержання каталізатора епоксидування пропілену TIS-1. Опубл. 10.06.2020. Бюл. № 11/2020.]

Volodymyr V. Brei

Institute for Sorption and Problems of Endoecology of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9860-750X>

Igor V. Shchutskiy

Techinservice Manufacturing Group Ltd, Kyiv, Ukraine

Ivan M. Pidsadyuk

Karpatnaftochim Ltd, Kalush, Ukraine

NEW DOMESTIC HPPOA TECHNOLOGY FOR PROPYLENE OXIDE PRODUCTION

The stages of development of new HPPOa technology for propylene oxide production from propylene and hydrogen peroxide are briefly described - from laboratory reactor (2017) to pilot plant (2020) with a capacity of 2,000 tons per year. Replacement of toxic methanol with available acetonitrile as solvent in the epoxidation reaction of propylene over proposed TIS-1 catalyst; three reactor unit with separate supply of hydrogen peroxide; absorber for saturation of azeotropic acetonitrile with propylene; the use of monoethanolamine instead of toxic hydrazine hydrate for deep purification of commercial propylene oxide (> 99.95%) is the essence of new technology. Ltd "Karpatnaftochim" intends to build a facility for production of propylene oxide with a capacity of 130,000 tons per year using HPPOa technology.

Keywords: propylene oxide, production, HPPOa technology, TIS-1 catalyst.