

Пропиленоксид и пропиленгликоль

Мы обсуждаем пропиленоксид (ПО) и пропиленгликоль сразу после этиленоксида и этиленгликоля. И дело не в сходстве их химических структур (хотя это и в самом деле так) и даже не в том, что химия процесса примерно та же самая (хотя это тоже так), а в том, что немалая часть пропиленоксида в настоящее время производится на заводах, изначально спроектированных и предназначенных для производства этиленгликоля. Из предыдущей главы вы узнали, что хлоргидриновый метод получения ЭО к 1970-м годам был упразднен и заменен прямым окислением этилена. В то же время производители ЭО обнаружили, что старые установки, предназначенные для производства ЭО, пригодны для получения ПО и, безусловно, являются наиболее дешевым готовым оборудованием для налаживания дополнительного производства ПО.

Пропиленоксид

По химической структуре ПО отличается от ЭО наличием метальной группы (CH₃), как показано на рис. 11.1. Это различие не сводится просто к нарушению симметрии молекулы. Метальная группа в ПО повышает его реакционную способность в нежелательном направлении. Поэтому реакцию пропилена с хлором или кислородом, которая используется в различных способах производства ПО, трудно остановить в нужный момент. В результате побочные продукты оказываются неизбежной неприятностью, а выходы ПО не столь высоки, как хотелось бы химикам.



Рис. 11.1. Этиленоксид и пропиленоксид

До конца 1970-х годов почти весь ПО получали хлоргидриновым методом, по большей части на бывших установках для производства ЭО. Но в

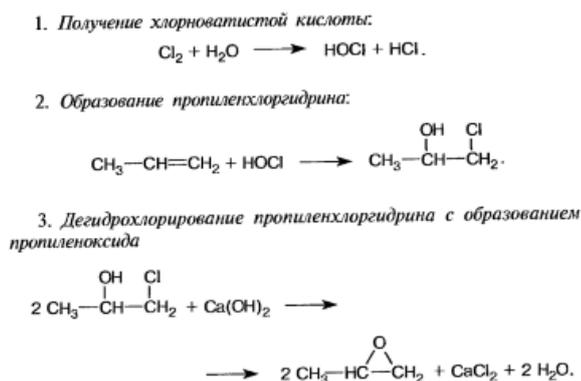
этом случае возникали те же проблемы, что и при производстве ЭО: процесс был энергоемким и приводил к образованию значительного количества побочных продуктов, а удаление хлорсодержащих отходов создавало дополнительную проблему. В итоге в 1980-е годы появилась новая технология косвенного окисления, включающая окисление углеводорода (обозначим его R—H) в гидропероксид (R—OOH) и последующее взаимодействие гидропероксида с пропиленом с образованием ПО и побочного продукта — спирта (R—OH). Коммерческая ценность спирта существенно помогает компенсировать затраты на осуществление этой технологии.

Экономический успех технологии косвенного окисления охладил пыл химиков по поводу продолжения поисков катализатора прямого окисления — «серебряной пули», как в случае ЭО. Работа в этом направлении все больше и больше кажется чем-то вроде поисков философского камня, превращающего свинец в золото.

Хлоргидриновый метод

Хлоргидриновый метод получения ПО включает две стадии. Эти стадии можно описать сложной фразой, а именно: реакция пропилена с хлорноватистой кислотой (HOCl) и последующее дегидрохлорирование образовавшегося пропиленхлоргидрина под действием гидроксида кальция. Это означает всего лишь, что атом хлора (Cl) и гидроксильная группа (OH) присоединяются по двойной связи пропилена, затем атом хлора и атом водорода отщепляются, а кислород остается связанным с двумя соседними атомами углерода, что и дает пропиленоксид.

Этот процесс описывается тремя химическими уравнениями. Первое соответствует получению хлорноватистой кислоты реакцией хлора с водой. Второе — реакции кислоты с пропиленом с образованием пропиленхлоргидрина. Третье уравнение описывает процесс дегидрохлорирования, в результате которого и образуется пропиленоксид.



Протекает и еще одна реакция, которая здесь не показана, — образование дихлорпропана. Потребность в нем чаще всего недостаточна для реализации всего количества этого побочного продукта, поэтому дихлорпропан пополняет список веществ, которые выходят с установки хлоргидринового производства ПО и подлежат утилизации. Однако несмотря на эту проблему, как, впрочем, и на другие уже упомянутые выше, хлоргидриновый метод остается «экономически здоровым» — «кашляет», но живет. Действительно, в настоящее время от 40 до 50% всего ПО в США производится именно этим методом.

Оборудование для хлоргидринового метода

Две из указанных выше реакций — образование хлорноватистой кислоты (HOCl) из хлора и воды, а также ее реакция с пропиленом — идут одновременно в *одном* реакторе, показанном в левой части рис. 11.2. Пропилен легко взаимодействует с хлором, образуя нежелательный побочный продукт — дихлорпропан. Чтобы свести эту реакцию к минимуму, используют сильно разбавленные HOCl и HCl. Однако вследствие этого концентрация пропиленхлоргидрина на выходе из реактора очень мала — всего 3—5%! При более высоких концентрациях в реакторе будет возникать отдельная фаза (второй слой), и поступающие внутрь пропилен и хлор будут в основном поглощаться именно этой фазой (растворяться в ней), что приведет к резкому увеличению выхода дихлорпропана. Из-за низких концентраций

пропиленхлоргидрина и необходимости возвращать в процесс большое количество вещества этот метод и оказывается настолько энергоемким. Просто-напросто требуется много электроэнергии, чтобы перекачивать большие объемы веществ по всей установке.

Непрореагировавший пропилен выходит из верхней части реактора и направляется на очистку, а затем на повторное использование. Поток пропускают через разбавленный раствор щелочи (например, гидроксида натрия (NaOH)); при этом хлор и HCl, которые увлекаются из реактора вместе с пропиленом, удаляются за счет превращения в хлорид натрия (NaCl) и воду. Промытый пропилен поднимается вверх и выходит из колонны очистки, после чего он готов к использованию как свежее сырье на этой или на любой другой установке на заводе.

Поток разбавленного пропиленхлоргидрина затем смешивают с 10%-ным водным раствором гашеной извести, гидроксида кальция (Ca(OH)₂), и пропускают смесь через аппарат, называемый гидролизером, где хлоргидрин быстро превращается в ПО. Реакция настолько молниеносна, что ПО должен быть удален из смеси прежде, чем процесс пойдет дальше — до образования пропиленгликоля. Для этого через реактор пропускают (барботируют) перегретый водяной пар, что способствует моментальному испарению ПО и удалению его из зоны реакции.

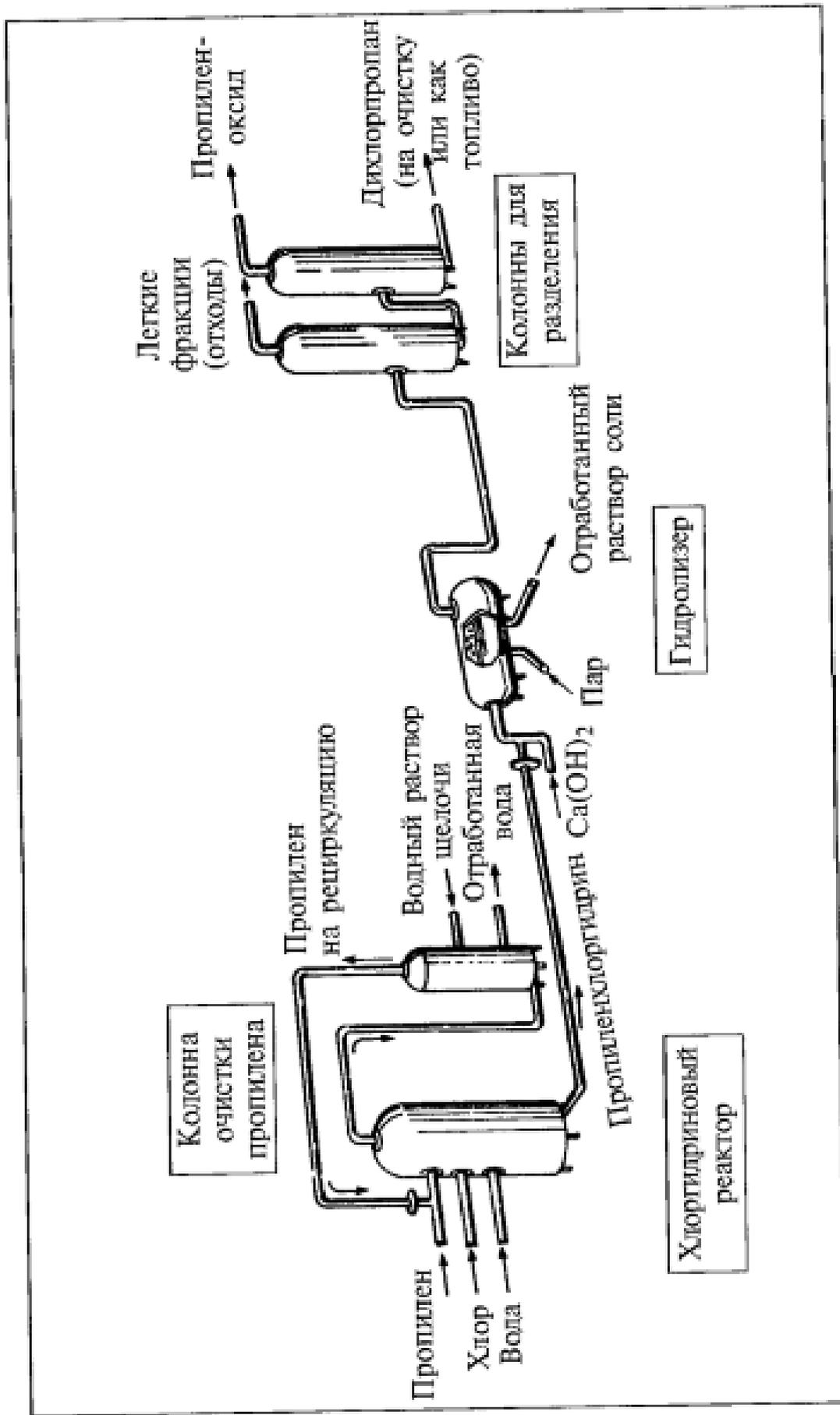


Рис. 11.2. Хлоргидриновый метод получения пропиленоксида

Материальный баланс	
(производство ПО хлоргидриновым методом)	
Сырье	Масса, фунты
Пропилен	941
Хлор	1590
Ca(OH) ₂	636
Продукты	
Пропиленоксид	1000
Хлорид кальция	955
Хлористый водород	628
Дихлорпропан	437
Побочные продукты	147

На выходе из гидролизера пары содержат не только поду и ПО, но также дихлорпропан и другие побочные продукты. Очистку ПО проводят на колоннах для окончательного разделения, при этом получается технический ПО чистотой 99%.

Метод косвенного окисления

Процесс косвенного окисления включает две стадии. Первая состоит в окислении углеводорода, например изобутана или этилбензола. Источником кислорода является воздух. Реакция идет просто при смешении компонентов и нагревании их до 250—300°F (120—150°C) под давлением 50 psi (3,5 атм) и приводит к гидропероксиду. На второй стадии окисленный углеводород (т.е. гидропероксид) реагирует с пропиленом в жидкой фазе в присутствии металлического катализатора при температуре 175—225°F (80—105°C) и давлении 550 psi (38 атм), образуя ПО с выходом выше 90%. Принципиальная схема процесса показана на рис. 11.3.

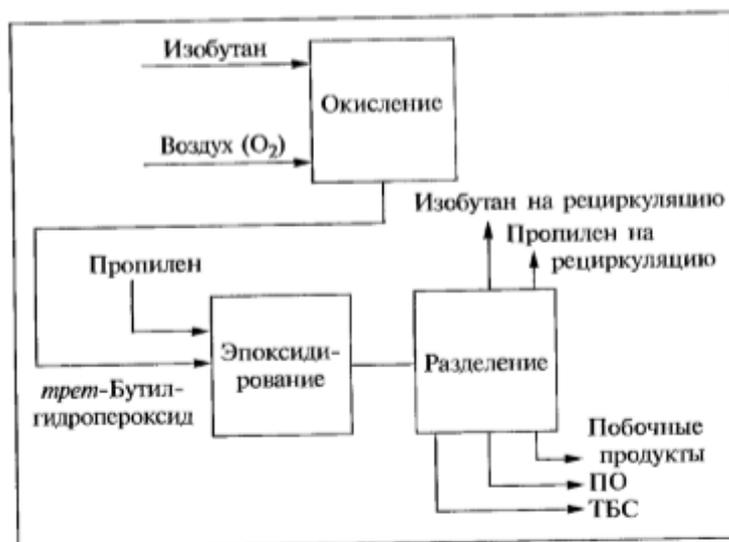


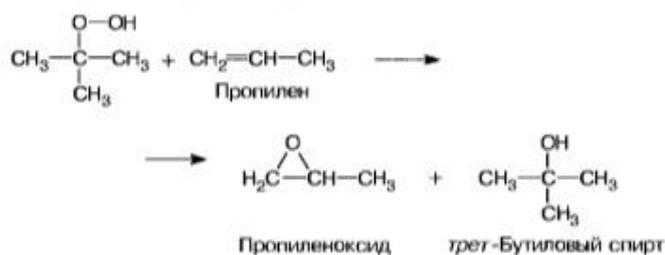
Рис. 11.3. Получение ПО и трет-бутилового спирта (ТБС) методом косвенного окисления

Ниже приведена цепочка химических реакций, протекающих при окислении изобутана. Важнейшая и почти неправдоподобная стадия процесса включает два этапа, хотя и выглядит как одна реакция. Речь идет о втором уравнении, когда молекула кислорода переходит к молекуле пропилена и происходит циклизация в эпоксид (вот почему реакция называется эпоксидированием). Такое удивительное превращение осуществляется благодаря металлическому катализатору. Это один из многочисленных примеров в химии, когда катализатор может заставить атомы перемещаться вокруг молекул совершенно невероятным образом.

Образование гидропероксида (окисление изобутана):



Эпоксидирование пропилена (реакция с пропиленом):



Одним из экономических преимуществ этого метода является ценность

побочных продуктов — *трет*-бутилового спирта (ТБС), который получается при окислении изобутана, или стирола, образующегося при окислении этилбензола. Промышленные способы применения и ценность стирола были рассмотрены в главе VIII. Что касается ТБС, в главе XII будет описано его применение для синтеза метил-*трет*-бутилового эфира (МТБЭ). Кроме того, ТБС можно снова превратить в изобутан обработкой водородом, если более предпочтительным является получение рециркулирующего потока для производства ПО.

Материальный баланс	
(производство ПО методом косвенного окисления)	
Сырье	Масса, фунты
Пропилен	782
Изобутан	1880
Кислород (избыток)	1069
Катализатор	Небольшое количество
Продукты	
Пропиленоксид	1000
<i>трет</i> -Бутиловый спирт	2400
Непрореагировавший кислород	269
Побочные продукты	62

Технические аспекты

Области применения. Несмотря на то что пропиленоксид похож по своему строению на этиленоксид, их области применения совершенно различны. Например, только 20% ПО перерабатывают в пропиленгликоль, в то время как доля ЭО, перерабатываемого в ЭГ, составляет 60—65%. Около 60% выпускаемого ПО используется для производства простых и сложных полиэфиров. Эти химические продукты взаимодействуют с диизоцианатами с образованием эластичных или жестких пенополиуретанов. Возможно, на одном из них вы сейчас сидите (если вам повезло, то на эластичном, а не на

жестком).

Пропиленгликоль и дипропиленгликоль используют для создания термореактивных полиэфирных смол, применяемых в стекловолоконных композитах. Из них изготавливают корпуса лодок, сиденья для душа, корпуса различных аппаратов, мебель, а также детали автомобилей. Полиэфиры обычно армируют тонкоизмельченным стекловолокном. При этом, даже если говорят, что лодка имеет корпус из стекловолокна, в действительности этот материал по большей части представляет собой полиэфир, полученный из пропиленоксида.

Менее известные, но быстро растущие области применения ПО включают производство жидких моющих средств и покрытий. Технология превращения ПО в бутандиол постепенно заменяет ацетиленовый метод получения этого диола.

Свойства и работа с веществом. Пропиленоксид — легкокипящая горючая жидкость, одинаково хорошо растворимая в воде и в обычных органических растворителях, таких как спирт, эфир, алифатические и ароматические углеводороды. Промышленность выпускает технический ПО (около 98% основного вещества). Транспортировка его больших количеств требует маркировки знаком, соответствующим опасному грузу. Можно использовать стандартные транспортные средства (грузовой автотранспорт, железнодорожные цистерны, баржи).

Пропиленгликоль

Если вы уже прочитали главу об этиленгликоле, то моментально разберетесь с производством этого продукта. Пропиленгликоль получают аналогично ЭГ. В присутствии небольшого количества серной кислоты в воде при 150°F (65°C) эпоксидный цикл в ПО раскрывается, а вода предоставляет гидроксильные группы, необходимые для образования пропиленгликоля. При большом избытке воды достигается высокий выход пропиленгликоля. Тем не

менее образуется некоторое количество побочных продуктов, а именно высшие гликоли, в первую очередь, дипропиленгликоль.



Слово *гликоль* происходит от греческого корня *glyk*, что значит сладкий. Такое название связано с *сахарами*, которые по своему строению очень похожи на пропиленгликоль, но число атомов углерода и гидроксильных групп в их молекулах больше.)

Материальный баланс	
Сырье	Масса, фунты
Пропиленоксид	887
Вода	275
Катализатор	Следы
Продукты	
Пропиленгликоль	1000
Дипропиленгликоль	130
Три-, тетра- и более тяжелые гликоли	32

Установка для производства пропиленгликоля абсолютно такая же, как показанная на рис. 10.5 установка для получения ЭГ. Просто замените этилен на пропилен, а все остальное оставьте, как есть.

Технические аспекты

Области применения. Около 60% всего производимого пропиленгликоля (и большая часть дипропиленгликоля) используется для получения полиэфирных смол. Кроме того, его применяют как увлажнитель для табачных и косметических изделий, автомобильный антифриз, компонент тормозной жидкости, пищевую добавку, а также пластификатор для различных смол и

для производства покрытий.

Многие производные пропиленгликоля, а именно простые и сложные эфиры, ведут себя как соответствующие производные этиленгликоля. По этой причине они легко взаимозаменяемы.

Свойства и работа с веществом. Судя по областям применения пропиленгликоля, он безвреден. Он нетоксичен, негорюч и даже пригоден для внутреннего употребления человеком (в малых дозах). Это бесцветная жидкость без запаха, сладковатая на вкус. Он смешивается с водой в любых пропорциях. Промышленность выпускает три сорта пропиленгликоля: NF (99,99% основного вещества), технический (99%) и промышленный (95%).

Свойства пропиленгликоля

Температура замерзания	76,0°F (-60,0°C)
Температура кипения	361,1°F (183,7°C)
Относительная плотность	1,0381 (тяжелее воды)
Удельный вес	8,72 фунт/гал

Резюме

Молекула пропиленоксида (ПО) представляет собой трехчленный кислородсодержащий цикл с присоединенной к «основанию треугольника» группой CH_3 . Атом кислорода связан с двумя соседними атомами углерода, что и дает треугольник. Катализатор, способный эффективно осуществить прямое окисление пропилена, неизвестен, поэтому промышленный способ получения ПО включает две стадии. В хлоргидриновом методе задействованы пропилен, хлор и кислород. В процессе косвенного окисления участвуют изобутан, воздух и пропилен. Во втором случае получается также *трет-*бутиловый спирт — важный компонент бензина.

При комнатной температуре пропиленоксид является жидкостью. Он легко превращается в пропиленгликоль в присутствии воды и небольшого количества кислоты. Но большая часть пропиленоксида идет на получение полимеров, в том числе пенополиуретана.

Молекула пропиленгликоля выглядит как молекула пропана, в которой вместо двух атомов водорода при двух соседних атомах углерода находится по одной гидроксильной группе (ОН). Пропиленгликоль также используется в основном *для* получения полимеров и — в небольших количествах — как растворитель, увлажнитель и пищевая добавка.

