

线性烯烃大规模清洁环氧化关键技术简介

国际国内产能现状和下游应用：

线性烯烃的环氧化合物是重要的大宗精细有机化学品，全球总产能达 5000 多万吨/年，中国产能占 30%左右。例如，环氧乙烷国内 743 万吨（国际 3450 万吨）、环氧丙烷国内 322.1 万吨（国际 1000 余万吨）、环氧氯丙烷 123.2 万吨（国际 442 万吨），主要用于生产环氧树脂、聚醚多元醇、聚氨酯、橡胶、制药、混凝土减水剂、溶剂、表面活性剂、防冻剂、玻璃钢、离子交换树脂、涂料和增塑剂等。

目前国内 1-丁烯超过 31 万吨/年，80%作为液化气烧掉，亟待精分离与深加工；1-戊烯、1-己烯环氧化制二醇，用于生产高效化妆品保湿剂、防腐剂、抗菌剂和增溶剂等，二烯丙基醚的单、双环氧化物均是高效增塑剂，环氧丙烷异构体丙烯醇可用于生产高耐磨、高抗冲、高折射指数、重量轻的光学透镜、眼镜片、照相机滤光镜头和电子显示屏滤光片。目前的环氧化过程绝大多数产能落后，亟需清洁、高效、低能耗、低成本的新型环氧化技术。

目前工业制备工艺和问题：

传统工业生产上，环氧化技术关键步骤约 50%采用传统氯醇法/皂化法、50%采用共氧化法或氧化法，以甘油为原料的环氧氯丙烷的生产过程仍属于传统氯醇法/皂化法变种。氧化剂涉及次氯酸、过氧酸、过氧碳酸钠、氧气等，使用氧气的包括三类过程：Ag 催化乙烯环氧化，易燃、易爆、产生大量温室气体 CO₂；Pd 催化丙烯氧化制醋酸丙烯酯，易燃、易爆、且醋酸高腐蚀性；加牺牲试剂联产，严重受制于联产产品的市场行情。环氧化过程中常用的有机过氧酸为过苯甲酸、过邻苯二甲酸、过乙酸、过甲酸及过三氟乙酸，但这些有机过氧酸价格昂贵、反应效率不高，且原料过氧酸、副产的有机酸具有很强的腐蚀性；氯醇法/皂化法联用需要使用次氯酸（HClO）和 Ca(OH)₂，产生大量环境不友好的废水、废渣（如环氧氯丙烷/吨：废水 60 m³+废渣 2.5 吨），而且产品中的极微量杂质氯难以去除干净，危害性较大（尤其对于化妆品）。总的缺点是，副产物多、物耗大、能耗大、设备腐蚀严重、三废多、设备投资和维护费用高。

目前国家环保政策限制和环氧化行业面临转型升级，节能减排、环境友好、和优质产品是发展方向，亟需条件温和、绿色环保、低能耗、原子效率新技术。最有前景的当属使用 H₂O₂ 作氧化剂的清洁型直接氧化法，反应条件温和、能耗较低、转化效率高、环氧产物选择性高，此过程中 H₂O₂ 具有原子氧化效率，副产物是水。

国内涉及 30%过氧化氢的过程产能仍很小，如丙烯 HPPO 环氧化：吉林神华 20 万吨（Degussa\TPAOH 合成 TS-1）、长岭石化 10 万吨（石科院\TPAOH 合成空心 TS-1）。丙烯 HPPO 反应过程：鼓泡床列管反应器工艺，甲醇作溶剂、放热严重、副产物较多；TS-1 分子筛催化剂生产过程复杂、生产成本低，经多次再生处理后的总在线寿命约 8000 小时（单程<1500 h），仍然存在许多需要克服的问题，**需要开发更好的催化技术。**

迄今，氯丙烯与 30%过氧化氢的直接环氧化过程仍**没有开发成功**，主要因为反应过程中大量脱氯和水解的发生；其它长链烯烃环氧化物的大规模清洁生产也**未见报道**。

预期达到的目标：

采用 H_2O_2 作氧化剂的清洁型直接环氧化法，最大限度减排三废、降低能耗、降低成本、提高效率和去除有害杂质。

现有工作基础：

项目研究团队经多年攻关，自主发明了**结构新颖的、低生产成本的、固体分子筛微米反应器型 HBMZ** 新催化材料和并流型固定床列管式反应器环氧化新工艺，催化剂在线寿命超过 10000 小时、无需专门再生处理，反应条件温和（常压、20-70 度）、操作简便、绿色清洁、低能耗、原子效率。开发了围绕环氧化物的下游配套技术，如环氧丙烷固定床气相异构制烯丙醇、环氧化物液相异构化制醛（如环氧蒎烷异构制龙脑烯醛）、环氧化物水合开环制二醇及醇解制醚、线性环氧化物加氢开环制伯醇等，将进行企校合作发展工业化过程。

本技术烯烃底物适用面较宽，如丙烯、异丁烯、1-丁烯、2-丁烯、氯丙烯、1-戊烯、2-戊烯、1-己烯、2-己烯、二烯丙基醚，亦可应用到乙烯、4-氯-1-丁烯、2-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-丁烯、2-甲基-2-丁烯、1-庚烯、1-辛烯、2-辛烯、二乙烯基醚、丙烯醇、2-丁烯醇、2-戊烯醇、2-己烯醇等，反应条件及催化剂组成随不同底物稍作调整。更进一步发展了一种在环境温度下（20-40 度）就能连续、高效反应的催化环氧化过程，能耗极低。

新技术关键标志性指标：

- (1) 并流型固定床常压连续反应工艺：原料液由泵连续泵入，气体经由流量计计量；
- (2) 原料液中烯烃有效浓度：10.5~19.7 wt% (C_3 ~ C_6 烯烃)；
- (3) 原料液进料速度：0.929~1.857 ml/g cat. h 或 0.383~0.765 ml/ml cat. h；
- (4) 反应温度：20~70 °C；
- (5) 烯烃转化率：正比于氧化剂（过氧化氢）摩尔比；
- (6) 环氧化选择性：> 99%；
- (7) 过氧化氢利用率：> 96%；
- (8) 催化剂材料：自主发明 HBMZ 分子筛、加粘结剂挤条成型 $\phi 3$ ；
- (9) 催化剂处理：免焙烧、或高温焙烧；
- (10) 催化剂使用、再生：无需专门再生处理；
- (11) 催化剂在线寿命：>10000 小时。

拟采取的工艺技术路线：

使用固体分子筛 HBMZ 作催化剂，在并流型固定床列管式反应器中将烯烃与 30%过氧化氢进行连续环氧化反应合成环氧化物，然后分离获得产物，溶剂回收循环。主要工艺步骤有环氧化反应、分馏和溶剂回收循环、环氧产物精馏等。