

# 过氧化氢与环氧丙烷生产的集成工艺

孟纪文<sup>1</sup> 李 钢<sup>1</sup> 郭新闻<sup>1,2</sup> 王祥生<sup>1,2</sup>

(1. 大连理工大学催化化学与工程系, 辽宁 大连 116012;

2. 大连理工大学精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116012)

**摘要:**从电解法、蒽醌法、醇氧化法、氢氧直接化合法等方面评述了制备过氧化氢的现状。介绍了过氧化氢和环氧丙烷生产的集成技术,包括蒽醌法或醇氧化法生产过氧化氢与丙烯环氧化制环氧丙烷的集成工艺以及氢气、氧气、丙烯原位合成环氧丙烷工艺。指出氢气、氧气、丙烯原位合成环氧丙烷工艺是最具前景的合成方法,但该方法的环氧丙烷收率较低,而改善催化剂合成技术是此方法实现工业化的关键。

**关键词:**过氧化氢;环氧丙烷;蒽醌;异丙醇;钛硅分子筛 TS-1;集成工艺

中图分类号:TQ123.6;TQ223.26

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2003)12-0019-04

## Integrated processes of hydrogen peroxide and propylene oxide production

MENG Ji-wen<sup>1</sup>, LI Gang<sup>1</sup>, GUO Xin-wen<sup>1,2</sup>, WANG Xiang-sheng<sup>1,2</sup>

(1. Department of Catalytic Chemistry and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China;

2. State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

**Abstract:** The state-of-the-art of preparing hydrogen peroxide was surveyed on the basis of the introduction of electrolysis, anthraquinone, alcohol oxidation and direct reaction of hydrogen and oxygen, and the like. The integrated process of hydrogen peroxide production by anthraquinone process or alcohol oxidation process and synthesis of propylene oxide by epoxidation of propylene, and synthesis in situ using hydrogen, oxygen and propylene were described. It was pointed out that the latter was the most prospective one to produce propylene oxide, but the low yield of propylene oxide was the main problem of the method, and the improvement of the catalyst synthesis was the key to its industrialization.

**Key words:** hydrogen peroxide; propylene oxide; anthraquinone; isopropanol; titanium silicalite-1 (TS-1); integrated process

过氧化氢(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)是一种重要的无机化工原料和精细化工产品,广泛应用于化学品的合成,纸浆、纸和纺织品的漂白,以及环保、电子、医药、军工等领域。目前世界 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生产能力约 280 万 t/a,且以每年 6% 的速度增长。目前 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 制备技术主要有电解法、蒽醌法、异丙醇氧化法、氧阴极还原法和氢氧直接化合法等,其中蒽醌法生产 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 在全球范围内占有绝对优势。

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 是一种绿色化工产品,以之为氧化剂,水是惟一产物,对环境没有污染。随着人们对环保的日益重视,它作为一种清洁氧化剂,也受到越来越多的关注。用 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 作氧化剂的相关技术,如烯烃的

环氧化、芳烃的羟基化、醇的氧化等,已成为人们开发的热点。

## 1 过氧化氢制备技术

### 1.1 电解法

电解法提出较早,后经多方面改进,成为 20 世纪前半期 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的主要生产方法。该法以铂为阳极,以铅或石墨为阴极,先将饱和硫酸氢铵溶液电解成过硫酸铵,然后加入适量稀硫酸进行水解得到 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>。电解法生产 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的产品质量高,危险性小,在工业上得到长期广泛的应用。但该法能耗高、生产能力低等缺点,使其发展受到很大限制。

收稿日期:2003-05-29;修回日期:2003-09-11

基金项目:国家重点基础研究发展计划(G2000048009)和辽宁省博士启动基金(2001102085)项目

作者简介:孟纪文(1972-),硕士生;李钢(1971-),副教授,博士,从事分子筛合成、催化研究,通讯联系人,0411-3689065,liganghg@dlut.edu.cn。

## 1.2 氧阴极还原法

氧阴极还原法是在强碱性电解质中使空气中的氧还原成负氧离子,并于回收装置中转变成  $H_2O_2$ 。借助钙盐的沉淀作用,从电解液中回收  $H_2O_2$  并生成过氧化钙,以  $CO_2$  分解后者得到  $H_2O_2$  和碳酸钙。该工艺的设备简单,生产成本低,无污染,但产品中  $H_2O_2$  浓度偏低,有待于进一步完善。

## 1.3 醇氧化法

可以用来氧化制  $H_2O_2$  的醇有异丙醇、环己醇、1-苯基乙醇等,其中应用较多的是异丙醇。

异丙醇氧化法是英荷壳牌(Shell)公司和美国杜邦(DuPont)公司开发的,采用氧气或空气为氧化剂,无须催化剂。液相异丙醇氧化生成  $H_2O_2$  是自由基反应,在反应体系中须加入少量能够产生自由基的物质作引发剂,常用的引发剂有偶氮化合物和有机过氧化物。

美国阿科化学技术(Arco Chemical Technology)公司<sup>[1]</sup>对异丙醇氧化法制  $H_2O_2$  工艺有详细研究。该法在美国和俄罗斯等国已实现工业化,但联产的大量丙酮需寻求消费市场,未得到广泛推广。

乙苯过氧化物法生产环氧丙烷(PO),在得到主产物 PO 的同时联产大量 1-苯基乙醇。1-苯基乙醇被氧气氧化为苯乙酮,同时得到  $H_2O_2$ ,经萃取、提纯、浓缩得到商品  $H_2O_2$ ,苯乙酮加氢得到 1-苯基乙醇循环使用<sup>[2]</sup>。

## 1.4 蒽醌法

蒽醌法是在重芳烃等溶剂中,在 Pd/载体催化下交替进行烷基蒽醌的氢化和烷基氢蒽醌的氧化过程,从氧化的烷基蒽醌溶液中,用萃取剂(通常为水)萃取出  $H_2O_2$ ,经精制、浓缩得到质量分数为 20% ~ 30% 的  $H_2O_2$  水溶液。氢化是该法的关键步骤,而催化剂又是氢化的核心,影响着整个反应过程。经过多年的研究改进,现在多采用负载在  $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$  等氧化物或其混合物上的 Pd 为催化剂,使用寿命长,

安全性能好。

蒽醌法经过大量的研究改进,技术已相当成熟,从 20 世纪 70 年代开始,它已完全取代了电解法,成为当前占绝对优势的  $H_2O_2$  生产方法。蒽醌法技术先进,自动化控制程度高,产品成本和能耗较低,但存在生产工艺复杂,钯催化剂费用大,蒽醌多次使用后会降解等缺点。

## 1.5 氢氧直接化合法

氢氧直接化合法提出较早,反应原料为氢气和氧气(或空气),反应介质是水, $H_2O_2$  生成过程中不伴生任何有机化合物,无废物生成,对环境无污染。但该法危险性大,产物  $H_2O_2$  选择性低,至今尚未实现工业化。

美国杜邦公司<sup>[2]</sup>采用几乎不含有机溶剂的水作反应介质,以 Pd-Pt 为催化剂,负载在活性炭、二氧化硅、氧化铝等亲水性材料上。反应介质中生成的  $H_2O_2$  容易吸附在亲水性催化剂的表面, $H_2O_2$  分解生成水和氧气的副反应增加,导致  $H_2O_2$  选择性降低。瑞典依卡诺贝尔(EKA Nobel)公司<sup>[3]</sup>将 Pd 负载在氟化碳等部分疏水性材料上,减少了副反应的发生, $H_2O_2$  选择性有所提高。

氢气、氧气混合气体具有可燃性,甚至发生爆炸,常压下其爆炸极限为氢在混合气中体积分数 4% ~ 94%,并且随着压力升高此范围加宽。为了避免爆炸危险,杜邦公司和日本住友化学工业(Sumitomo Chemical)公司<sup>[4-5]</sup>推荐在氢气含量低于氢气、氧气混合物爆炸下限条件下操作或使用氮气、氦气等惰性气体进行稀释。然而为了得到满意的反应结果,须在氢气含量高于爆炸下限范围内操作。印度科学和工业研究委员会(Council of Scientific & Industrial Research)<sup>[6]</sup>采用疏水复合 Pd 渗透膜,氢气和氧气分别透过渗透膜以后与液相反应介质接触,生成  $H_2O_2$ ,避免了氢气、氧气预先混合形成爆炸混合物,解决了安全问题。

(上接第 18 页)

- [26] Voigt I, Stahn M, Wöhner S. [J]. Sep and Purifi Technol, 2001, 25(1-3): 509-512.
- [27] 习艳丽,葛红光. [J]. 汉中师范学院学报, 2001, 19(2): 71-74.
- [28] 刘梅红. [J]. 水处理技术, 2002, 28(1): 42-44.
- [29] 蔡惠如,高从■. [J]. 环境工程, 2002, 20(1): 24-26.
- [30] 王振余,郭树才. [J]. 膜科学与技术, 1997, 17(5): 7-10.
- [31] 许莉,李文革. [J]. 化工机械, 2000, 27(3): 132-134.
- [32] 赵宜江,嵇鸣,张艳,等. [J]. 膜科学与技术, 2000, 20(1): 41-

45.

- [33] 冯冰凌,叶菊招,郎雪梅,等. [J]. 工业水处理, 1998, 18(4): 16-18.
- [34] 喻胜飞,叶菊招. [J]. 水处理技术, 1999, 25(5): 255-258.
- [35] 李文翠,郭树才. [J]. 炭素, 2000, (1): 35-37.
- [36] Noël I M, Lebrun R, Boucharde C R. [J]. Desalination, 2000, 129(2): 125-136.
- [37] 夏之宁,郭宝元,桑雪梅. [J]. 化学研究与应用, 1999, 11(3): 272-275. ■

杜邦公司<sup>[4]</sup>采用在反应介质中加入酸和溴化物为促进剂,抑制生成的  $H_2O_2$  分解,提高了  $H_2O_2$  选择性。日本三菱瓦斯化学(Mitsubishi Gas Chemical)公司采用锡改性的 Pd 为催化剂,在含有卤离子的液相介质中反应,也可达到提高选择性的目的<sup>[7]</sup>,采用含有有机溶剂的水溶液,将 Pd 负载在氧化铝、二氧化硅或活性炭上, $H_2O_2$  选择性可以提高到 55% ~ 82%<sup>[8]</sup>。印度科学和工业研究委员会<sup>[9]</sup>提出采用高氯酸、高溴酸、高锰酸钾、重铬酸钾等氧化物处理含 Pd 催化剂,使 Pd 全部或部分转化为 2 价氧化物 PdO, $H_2O_2$  选择性和产率均可提高, $H_2O_2$  分解副反应减少。

氢氧直接化合法是采用氢气和氧气为原料,反应过程对环境无污染,符合绿色化学要求,使得此项技术受到人们的普遍关注,成为合成  $H_2O_2$  最有前景的方法之一。但氢氧直接化合中  $H_2O_2$  选择性及产物  $H_2O_2$  浓度偏低是阻碍该法工业化的主要原因。

## 2 过氧化氢与环氧丙烷生产的联合工艺

$H_2O_2$  是绿色化工产品,应用时对环境无污染,以它为原料的化工新工艺正在蓬勃发展,特别是用  $H_2O_2$  为氧化剂生产 PO 和己内酰胺的新工艺日趋成熟,即将实现工业化。但  $H_2O_2$  极不稳定,遇热、光、粗糙表面、重金属及其他杂质会分解,且具有腐蚀性,在包装、储存、运输中要采取特别的安全措施。因此,将  $H_2O_2$  就地使用,或将  $H_2O_2$  的生产工艺与使用  $H_2O_2$  的下游工艺相联合,可以更有效地利用这一化工产品。

以钛硅分子筛 TS-1 催化丙烯环氧化合成 PO 为例,氧化剂  $H_2O_2$  的经济性是制约该技术工业化的重要因素。按化学计量比计算,生产 1.7 t PO 需 1 t  $H_2O_2$ ,并且大量浓缩双氧水的运输也是一个问题。因而人们提出将  $H_2O_2$  生产过程与 PO 合成工艺结合在一起的方法,可以大大降低成本,减少能耗,这也是以  $H_2O_2$  为氧化剂,丙烯环氧化合成 PO 实现工业化的必然趋势。

以  $H_2O_2$  为氧化剂,钛硅分子筛 TS-1 催化的丙烯环氧化反应须在溶剂中进行,目前使用的溶剂主要有醇、酮等,其中以甲醇为溶剂时效果佳。近年来,围绕集成合成  $H_2O_2$  和 PO 已有大量研究报道,简介如下。

### 2.1 蒽醌法生产过氧化氢与合成环氧丙烷的集成

采用水-醇混合溶剂从烷基蒽醌中萃取  $H_2O_2$  的工艺中,烷基蒽醌于工作液中催化加氢生成烷基蒽

醌,然后进入氧化反应器,用空气氧化生成烷基蒽醌和  $H_2O_2$ 。氧化液送入萃取塔中,用环氧化过程中分离出产物 PO 后的溶剂甲醇-水萃取  $H_2O_2$ ,然后将工作液循环回氢化反应器,而含有  $H_2O_2$  的甲醇-水溶液送入环氧化反应器进行丙烯环氧化反应<sup>[10]</sup>。反应过程见图 1。

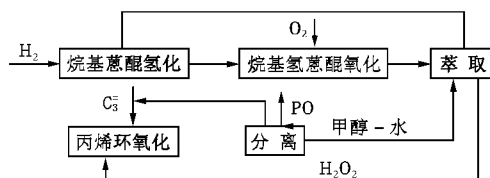


图 1 蒽醌法制  $H_2O_2$  与丙烯环氧化集成流程示意图

在此集成方法中,TS-1 催化剂结构的尺寸选择特性,可阻止  $H_2O_2$  中的烷基蒽醌及其衍生物等大分子杂质扩散进活性中心所在的孔道,对环氧化反应活性和 TS-1 催化剂的失活没有明显影响。因此,从烷基蒽醌中萃取出的含  $H_2O_2$  的氧化液可不提纯,直接用于丙烯环氧化反应。同时,少量的环氧化产物和杂质对蒽醌法过程的氢化、氧化反应均无明显影响。

在蒽醌法与丙烯环氧化集成合成 PO 过程中,也可用烷基蒽醌为载体,用空气氧化生成  $H_2O_2$ ,原位与丙烯环氧化。以起始烷基蒽醌计,PO 产率可达 78%<sup>[11]</sup>。

### 2.2 异丙醇氧化法生产过氧化氢与合成环氧丙烷的集成

异丙醇氧化法生产  $H_2O_2$  与丙烯环氧化合成 PO 集成的最大优点是,异丙醇既是合成  $H_2O_2$  的原料,同时又是环氧化反应的溶剂,这样就减少了整个反应体系的参与物,降低了分离提纯的复杂性。

在异丙醇氧化制  $H_2O_2$  与合成 PO 集成过程中, $H_2O_2$  氧化丙烯生成 PO 的同时,还能够氧化异丙醇生成丙酮和水。阿科化学公司<sup>[12]</sup>提出将异丙醇氧化制  $H_2O_2$  与合成 PO 集成的工艺流程,见图 2。

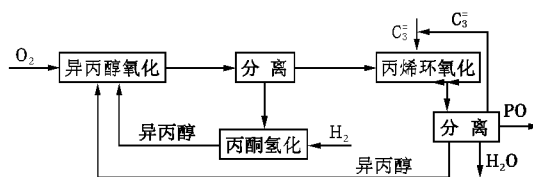


图 2 异丙醇氧化与丙烯环氧化集成流程示意图

在该工艺中,异丙醇用空气或氧气氧化生成  $\text{H}_2\text{O}_2$  和丙酮,反应后的混合物直接进入蒸馏塔将丙酮蒸出。蒸出的丙酮送去加氢使之转化为异丙醇。分出丙酮后的  $\text{H}_2\text{O}_2$  和异丙醇混合物送入环氧化反应器。反应后的混合物送入丙烯塔,将未反应的丙烯蒸出,循环回环氧化反应器,余下的混合物进入 PO 塔分出产物 PO,塔底得到的粗醇含异丙醇、水、丙二醇及少量的高沸点有机物,与丙酮加氢得到的异丙醇一起送入氧化反应器继续进行氧化反应。

大连理工大学催化化学与工程系对异丙醇氧化与丙烯环氧化集成进行了大量研究,得到满意的实验结果,为该法的工业化提供了基础数据。

### 2.3 氢气、氧气、丙烯原位合成环氧丙烷

采用一种双功能催化剂,能够同时催化氢气与氧气合成  $\text{H}_2\text{O}_2$  和丙烯环氧化,是合成 PO 的发展方向,目前已有大量研究报道。

氢氧直接合成  $\text{H}_2\text{O}_2$  和丙烯环氧化所采用的催化剂分别为 Pd(或 Pt)和 TS-1。受此启发,Meiers 等<sup>[13]</sup>用  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$  和  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  浸渍钛硅沸石 TS-1,制得 Pt 改性的 Pd/TS-1 催化剂,催化氢气、氧气、丙烯反应制 PO。用 TS-1 负载 1% Pd、0.02% Pt,氮气气氛下 150℃ 自然还原制得的催化剂,PO 收率可达 11.7%, $\text{H}_2\text{O}_2$  选择性为 46%,丙烷是主要副产物。催化剂中的 Pd 催化氢气和氧气生成  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,Pt 提高了  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成率,TS-1 催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化丙烯生成 PO。

美国陶氏化学(Dow Chemical)公司<sup>[14]</sup>采用含钛、银或金的催化剂,在丙烯、氢气、氧气存在下原位合成 PO。催化剂中加入少量银、金、锌、镉,以镧系、铜系元素或其中几种元素的混合物为促进剂。反应混合气用氮气稀释,其中含 11% 氢气、10% 氧气及 30% 丙烯。在 70℃、常压条件下,反应产物中 PO 选择性可达 60%~90%,水为主要副产物,且 PO 选择性随着反应温度升高而降低,随反应混合气空速增加而升高。

目前,由于双功能催化剂上 2 种催化活性的相容性和安全问题尚未得到彻底解决,环氧丙烷收率较低,该方案近期很难实现工业化。

## 3 结语

蒽醌法作为目前过氧化氢工业生产的主要方法,研究它与丙烯环氧化集成具有很大的现实意义,

尤其是原位反应集成具有更大的理论意义和经济效益。异丙醇氧化制过氧化氢与丙烯环氧化制环氧丙烷的集成工艺,从理论上分析更为经济合理,给合成环氧丙烷提出了新的思路,但此工艺不利于充分利用目前普遍采用的蒽醌法过氧化氢生产装置。氢气、氧气、丙烯原位合成环氧丙烷从原子经济考虑是最为经济合理的方法,是该领域的发展方向,近年来成为人们开发的热点,其中催化剂的合成技术是该工艺的关键,由于目前环氧丙烷的收率较低,该方案很难近期内实现工业化,有待进一步研究。

### 参考文献

- [1] Arco Chemical Technology, LP. Oxidation of secondary alcohols[P]. US 5552131, 1996-09-03.
- [2] E I Du Pont de Nemours and Company. Hydrogen peroxide production method using platinum/palladium catalysts[P]. US 4832938, 1989-05-23.
- [3] EKA Nobel AB. Production of hydrogen peroxide[P]. US 5925588, 1999-07-20.
- [4] E I Du Pont de Nemours and Company. Catalytic process for making  $\text{H}_2\text{O}_2$  from hydrogen and oxygen[P]. US 4681751, 1987-07-21.
- [5] Sumitomo Chemical Company Limited. Process for producing hydrogen peroxide[P]. EP 0787681, 1997-08-06.
- [6] Council of Scientific & Industrial Research. Hydrophobic composite Pd-membrance catalyst useful for non-hazardous direct oxidation of hydrogen by oxygen to hydrogen peroxide and method of its preparation[P]. US 6448199, 2002-09-10.
- [7] Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc. Process for producing hydrogen peroxide[P]. US 5378450, 1995-01-03.
- [8] Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc. Process for producing hydrogen peroxide[P]. US 5399334, 1995-03-21.
- [9] Council of Scientific and Industrial Research. Process for the activation of a metallic palladium based catalyst useful for the direct oxidation of hydrogen to hydrogen peroxide[P]. US 6534440, 2003-03-18.
- [10] Eniricerche SpA. Process for oxidizing organic compounds with hydrogen peroxide produced in an anthraquinone redox process[P]. EP 0549013, 1993-06-30.
- [11] Eniricerche SpA. Process for producing olefin oxides[P]. US 5221795, 1993-06-22.
- [12] Arco Chemical Technology, LP. Integrated process for epoxidation[P]. US 5693834, 1997-12-02.
- [13] Meiers R, Dingerdissen U, Holderich W F. [J]. J Catal, 1998, 176: 376-386.
- [14] Dow Global Technologies, Inc. Process for the direct oxidation of olefins to olefin oxides[P]. US 6562986, 2003-05-13. ■