

3.2万吨/年环氧氯丙烷及1.5万吨/年甘油生产装置简介

陶书留 李团基 杨祖军

第一部分丙烯高温氯化法生产环氧氯丙烷技术

一、概述

丙烯高温氯化法生产环氧氯丙烷，由美国壳牌公司在1948年首次研究成功并应用于工业化生产，它是工业合成环氧氯丙烷经典的方法。生产中积累了丰富的经验，工艺技术成熟，生产装置实现了大型化、连续化和操作控制自动化。虽然该生产工艺存在能耗高、副产物多、腐蚀严重、三废治理难度大等问题，世界各国经过多年探索研究，相继开发了几种生产工艺（如醋酸丙烯酯法、氯丙烯直接氧化法等），但是丙烯高温氯化法生产环氧氯丙烷仍是当今世界上主要的生产方法，尚没有被更经济、更有效的生产工艺取而代之。相反的，这种经典的生产工艺得到了进一步地发展。

氯碱厂3.2万吨/年环氧氯丙烷，是我国引进的第一套生产能力最大的装置。该装置采用的是高温氯化法，专利技术是日本旭硝子株式会社和旭电化株式会社共同开发的，由日挥株式会社根据专利工厂鹿岛化学株式会社的生产装置改进、放大设计而成的，具有世界七十年代的技术水平。该装置生产规模为3.2万吨/年环氧氯丙烷，同时副产35%（wt）盐酸35000吨/年，D—D混剂（主要成份为1,3—二氯丙烯和1,2—二氯丙烷）5500吨/年。

环氧氯丙烷是合成甘油、环氧树脂、氯醇橡胶的主要原料，也是医药、染料等有机合成的中间体，还可用作溶剂、增塑剂、稳定剂和表面活性剂等。

装置共有设备729台，1988年投产后共生产环氧氯丙烷5300多吨，1989年全年生产环氧氯丙烷12000多吨。

二、工艺生产技术

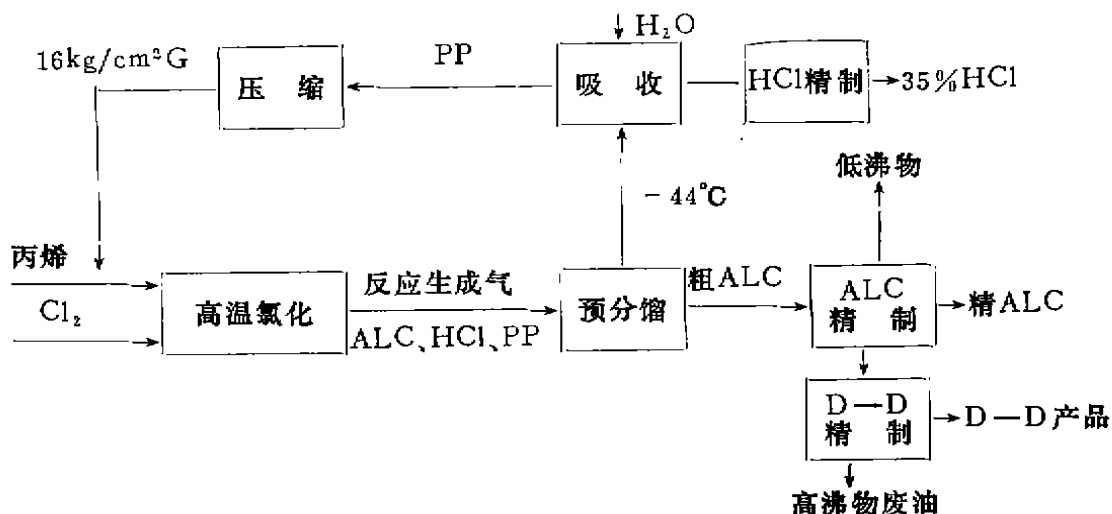
整套装置采用丙烯高温氯化法生产路线，先由丙烯和氯气高温氯化反应生成氯丙烯，氯丙烯与氯气在水溶液中生成二氯丙醇，二氯丙醇再与石灰乳作用生成环氧氯丙烷，为一连续的生产过程。生产过程中产生的高低沸物通过废油燃烧装置处理，环化下水通过废水预处理装置进行一级处理。因此，整套装置由氯丙烯单元（ALC）、环氧氯丙烷单元（ECH）、废油燃烧单元（WB）、废水预处理单元（SW）组成。

（一）氯丙烯单元

1. 工艺生产原理

本单元是以来自烧碱装置的汽化氯和来自乙烯装置的聚合级丙烯为主要原料，制造氯丙烯的单元，附设有盐酸精制装置及D—D精制装置。

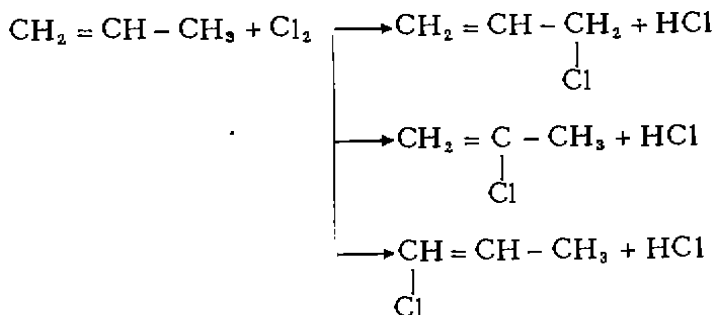
（1）工艺流程图（见下页）



(2) 反应机理

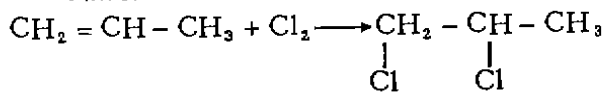
丙烯与氯气在470℃~500℃高温下，发生高温氯化反应，除了进行取代反应生成主反应：

ALC的主反应之外，还伴随着加成、聚合、环化，分解、丙烷取代等副反应，生成各种有机化合物。

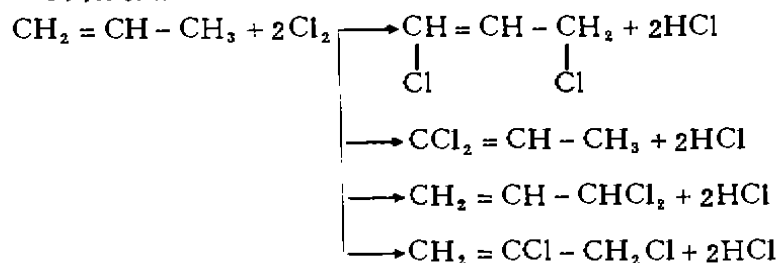


同时伴有副反应：

A. 加成反应



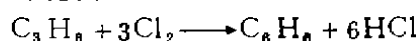
B. 二次取代反应



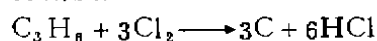
C. 聚合反应



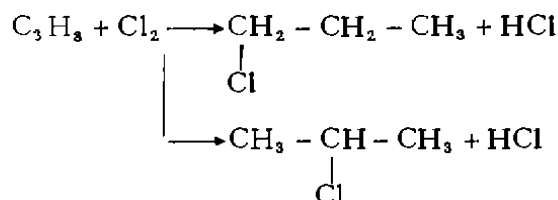
D. 环化反应



E. 分解反应



F. 丙烷取代反应



各种有机物组分含量见表1。

2. 工艺条件的选择

(1) 反应温度

气相丙烯进行热氯化反应，在300℃以下进行的主要是加成反应，生成物主要是二氯丙烷。在300℃以上主要进行的是取代反应，生成的主要产物是3-氯丙烯。但温度超过500℃，则会发生聚合、分解反应。旭硝子公司对反应温度与反应生成物的成份进行了研究，证明了反应温度在400℃~500℃范围内，温度越高，ALC收率越高。而超过500℃，则ALC收率随着温度升高而降低。因此，反应温度在500℃时，ALC收率最高。但在鹿岛化学实际装置运转结果表明，在500℃反应条件下操作，容易产生结碳事故。而且反应温度在470℃~500℃之间，ALC收率几乎是一定的。因此确定470℃为操作控制最佳条件，不但不会降低ALC收

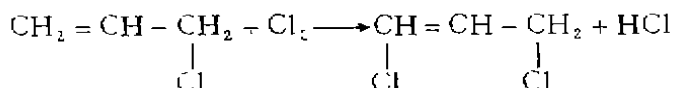
表1 各种有机生成物（在设计条件下）一览表

名称	沸区	点分	含量 (%)
2-氯丙烯	低沸物		1.81
1-氯丙烯(顺)			0.12
2-氯丙烷			0.13
1-氯丙烯(反)			0.07
1-氯丙烷			0.27
氯丙烯			80.93
1,5-己二烯苯	中沸物		0.05
			0.05
1,1-二氯丙烯	D-D		0.10
3,3-二氯丙烯			0.83
2,3-二氯丙烯			0.69
1,3-二氯丙烯(顺)			4.69
1,3-二氯丙烯(反)			3.61
1,2-二氯丙烷			5.10
高沸物	高沸物		1.55
Σ			100

率，而且可以消除结碳现象。

(2) C_3H_6/Cl_2 摩尔比

由于高温氯化反应放出大量的热，需要过量丙烯移走热量，以控制反应温度。摩尔比过大，则能量消耗增大。旭硝子公司在 C_3H_6/Cl_2 摩尔比为 2~5 范围内对反应



而 C_3H_6/Cl_2 摩尔比大于 4，氯丙烯的生成量也不会大幅度增加。所以操作条件选择 C_3H_6/Cl_2 摩尔比为 4 比较适宜。

(3) 反应器压力和停留时间

旭硝子公司对反应器的压力和停留时间进行了试验表明，反应器压力超过 $1\text{ kg/cm}^2\text{G}$ ，高沸物及低沸物的组分增加，而且从定性上看，结碳现象也趋于增加。这可考虑为压力促进了聚合和分解反应的缘故。因此反应器压力确定为 $1\text{ kg/cm}^2\text{G}$ 以下为宜。停留时间为 1 秒时，副产 1,2-二氯丙烷处于增加趋势。这可认为是由于停留时间短，在反应器里的反应还未进行完全，而在反应器外部低温部分，丙烯再产生氯加成的原因。因此停留时间选择在 1.5 秒以上为宜。

在反应器已定型的情况下，反应负荷对应着停留时间。鹿岛化学在反应负荷 50~120% 的范围内，反应温度 470°C 、 C_3H_6/Cl_2 摩尔比为 4 的条件下，发现反应生成物没有大幅度变化。50~120% 负荷范围内对应的停留时间为 2~5 秒。但停留时间达到 5 秒时，中沸点及高沸点组分就增加，这可认为因停留时间过长，促进了热分解和聚合反应的进行。因此停留时间确定为 2~4 秒。

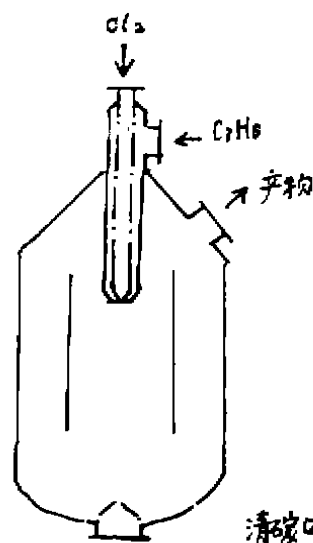
3. 工艺特点

(1) 高温氯化反应器采用混合筒内循环反应器结构。参数如下：

- 内筒直径：950mm
- 外筒直径：1350mm

物组成的变化进行了研究，结果表明，随着 C_3H_6/Cl_2 摩尔比的变小，氯丙烯的生成量亦减少，而二氯丙烯类相应增加。这是因为 C_3H_6/Cl_2 摩尔比越小，刚生成的氯丙烯与氯气反应的机会就会增多，使反应朝着生成二氯丙烯的方向进行：

- 高度：4200mm
- 氯气喷嘴内径：42mm
- 丙烯喷嘴内径：138mm
- 材质：NAS84X
- 容积：4.26m³



高温氯化反应器结构简图

这种结构的反应器，能够使丙烯和氯气快速混合，并通过内筒一部分循环，使整个反应器内部温度保持均匀，反应完的物料能够及时从上部移出，从而减少了返混，提高了收率，降低了结碳现象的发生。

(2) 回收液相丙烯采用先冷冻脱水 (10°C) 至 300ppm，再进行活性氧化铝脱水的干燥工艺，可使液相丙烯中水含量降至 5 ppm。工艺稳定，脱水效果好。

(3) 反应系统设计了一套以热媒(烷基萘)为载体的热量回收利用系统,可以有效地回收反应热预热丙烯,并能将多余的热量产生 $1.4\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ 蒸汽回收利用。

(4) 氯丙烯精馏系统采用了先脱高沸物,再脱低沸物的分离流程,可以防止精馏过程中分解、聚合的发生,并能产出高纯度的ALC产品。

(5) 设计了一套D—D混剂精制系统,可以生产出纯度 $\geq 55\%$ (以1,3—二氯丙烯

计)高浓度的D—D混剂产品。

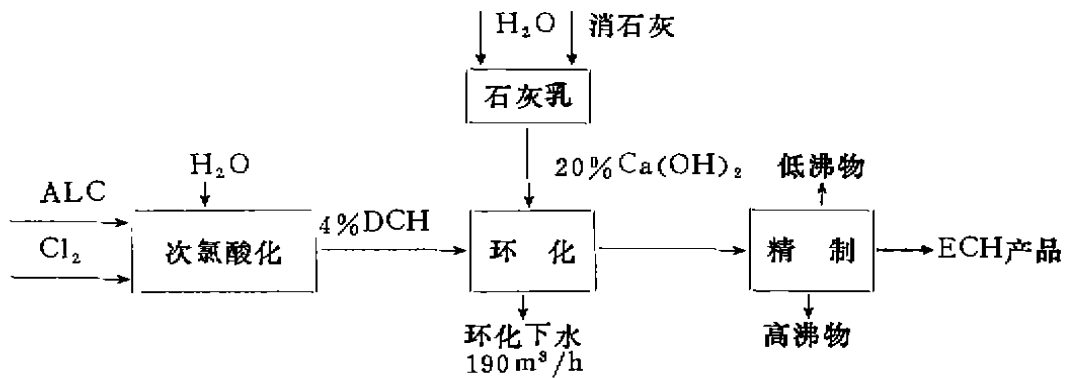
(6) 设计了一套副产盐酸精制系统,可以生产出质量较高的35% (wt) 的盐酸。

(二) 环氧氯丙烷单元

1. 工艺原理

环氧氯丙烷单元是以氯丙烯、氯气为原料,采用直接饱和氯水法合成二氯丙醇(DCH),再采用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 乳液作环化剂合成环氧氯丙烷的生产工艺,并有环氧氯丙烷精制、回收装置。

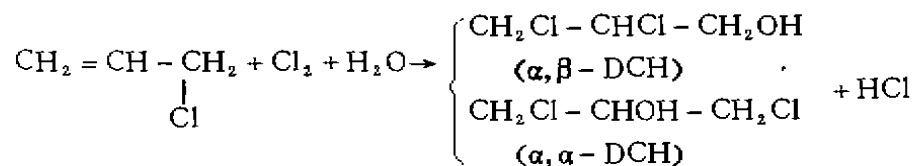
(1) 工艺流程图



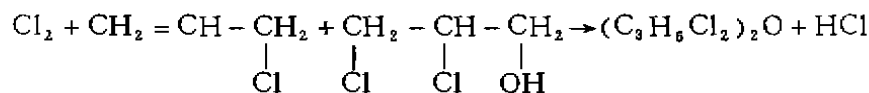
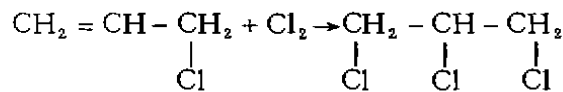
(2) 反应机理

A. DCH合成反应

主反应:

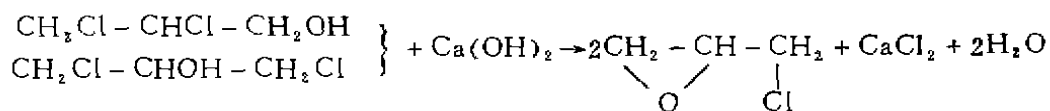


副反应:

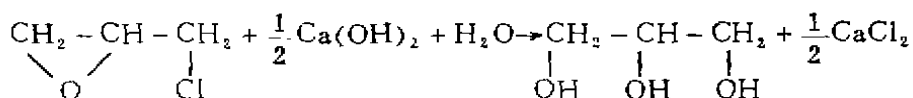


B. 环化反应

主反应:



副反应:



2. 工艺条件的选择

(1) ALC/Cl₂摩尔比

试验证明, ALC/Cl₂ < 1.0时, 对氯气而言, DCH收率几乎是不变的, 而以ALC计收率则急剧下降。当ALC/Cl₂ > 1.0时, 对ALC或Cl₂计, DCH收率均下降。这可解释为过剩的氯气继续产生副反应, 生成副产物TCP。当ALC/Cl₂ = 1.0时, DCH收率最高, 约为90% (wt)。因此选择工艺条件 ALC/Cl₂ = 1.003。

(2) 反应温度

旭硝子公司对ALC与Cl₂进行气液相反应研究表明, ALC与Cl₂反应生成DCH只能在液相中反应才能产生, 而生产TCP, 不管在气相中和液相中都能产生。因此要提高DCH收率, 必须控制好液相反应的条件, 尽量减少气相反应, 以抑制TCP的生成条件。

当反应温度升高时, ALC和Cl₂在水中的溶解度减少, 由于不完全溶解于水, 则发生气相反应生成TCP。试验也证明了反应温度必须控制在50℃以下, 才能得到较高的DCH收率。因此, 三段反应温度控制为30℃、38℃、46℃。

(3) DCH浓度

DCH浓度对收率的影响是: 浓度越高, 收率越低。浓度越低, 收率越高, 但环化蒸馏蒸汽量消耗则越大。实际运转经验证明, DCH浓度选择4.2% (wt) 为宜, 而三段反应器的浓度分别为1.4%、2.8%、4.2%。

(4) DCH预混合反应器的设置

DCH有两种同分异构体, 即αα'-DCH和αβ-DCH。αα'-DCH反应速度较αβ-DCH反应速度快。在同一个反应条件下, 当αβ-DCH转化成ECH时, αα'-DCH早已转化成ECH。这就有可能使得早生成的ECH发生水解反应生成甘油。为此, 在环化塔前设一预混合反应器, 使反应速度较快的αα'-DCH先进行反应, 先生成的ECH-进环化塔顶便被汽提蒸出, 由此减少副产物甘油的形成, 提高ECH的收率。设计时将预混合反应器温度控制为70℃, 使DCH在预混合反应器出口的反应率为50%。这样可以保证副产物SG生成量最少, 环化塔顶馏出液中的αβ-DCH含量也最低。

(5) 环化碱倍率

环化碱倍率〔即Ca(OH)₂当量数/(DCH+HCl)当量数〕与收率有一定的关系。当碱倍率大于1.15时, ECH收率几乎不变, 约为83%。如果碱倍率小于1.10时, 则ECH的收率急剧降低。因此, 碱倍率控制在1.10~1.15可以得到较高的收率。

3. 工艺特点

(1) 二氯丙醇反应器采用了三段活塞流蛇形管式反应器, 反应液浓度逐渐提高, 节省了Na₂CO₃, 提高了收率(可达90%以上)。氯气溶解采用了快速混合喷射器, ALC从循环液泵入口加入, 使氯气和ALC能够很好地溶解于DCH水溶液中。

(2) 环化反应采用Ca(OH)₂为原料, 成本低、反应效果好, 并且确立了环化塔定期酸洗除垢的方案, 保证了装置良好地

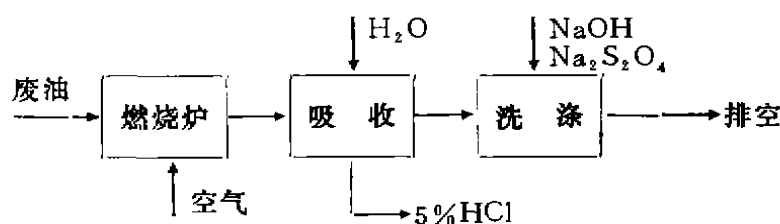
运行。

(3) 环化塔采用了进料预热及使用喷射器从废液中回收蒸汽的工艺, 节省了蒸汽消耗。

(4) 精馏工序采用减压塔精馏, 达到不使ECH分解、聚合的情况下分馏出高沸物, 连续稳定地得到高纯度的ECH产品, 并使ECH和DCH得到有效地回收利用。

(三) 废油燃烧单元

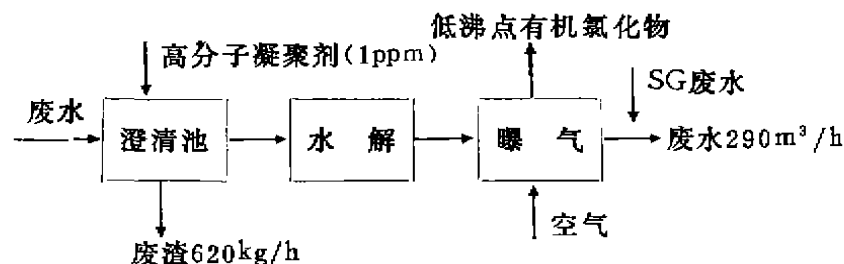
1. 工艺原理



3. 工艺特点

本单元的主要设备燃烧炉和急冷器是西德伍德公司和赫希斯公司一起开发的。废油通过燃烧变换为HCl、CO₂和水等无毒的物质, 再用水吸收HCl得到5% (wt) 的稀盐酸, 把它用于废水预处理系统, 达到防止公害的目的。在操作上通过控制加水量和燃烧气体中的氧含量 (1.0~1.2%) 来抑制游离氯的生成和炉膛内温度。

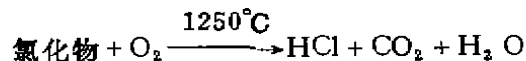
(四) 废水预处理单元



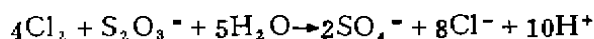
3. 废水预处理后指标

固体悬浮物 ≤ 50ppm

废油主要是由ALC单元及ECH单元产生的高沸点及低沸点的有机氯化物, 这些有机氯化物送到废油燃烧炉, 在1250℃高温下与空气发生燃烧反应:



尾气中含有的少量游离氯, 通过Na₂S₂O₃除去:



2. 工艺流程

1. 工艺原理

环氧氯丙烷生产中产生大量的环化下水, 其中含有若干有机氯化物和CaCO₃、Ca(OH)₂、Mg(OH)₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、SiO₂等固体悬浮物, 直接用作活性污泥处理是比较困难的。因此本预处理工艺采用水解分解有机氯化物, 中和、澄清分离固体悬浮物。对于不易水解的低沸物, 采用曝气塔吹除。

2. 工艺流程

DCO	1650ppm
BOD	1410ppm
CaCl ₂	2.91% (wt)

三、原材料及公用工程消耗指标

每吨环氧氯丙烷消耗指标（设计值）：

丙烯	0.69吨
氯气	2.22吨
消石灰	1.13吨
电力	1070kW
蒸汽	11.5吨
再冷水	570m ³
工业用水	49m ³

四、改进工艺,降低能耗设想

装置投产运行后,产品质量基本上是稳定的,但能耗比较高,在降低能耗方面,可以进行以下几个方面的工艺改进:

1. 环化塔改为减压塔,蒸汽消耗可节省一半,即每小时节省蒸汽10吨。
2. 环化下水用于预热DCH水溶液,进行热量的进一步回收利用。
3. 改原料消石灰为生石灰,回收溶解生成热。
4. 废油燃烧热量回收利用。
5. 装置蒸汽冷凝液液闪蒸回收利用余热。

第二部分 丙烯氯化法生产甘油装置

我厂年产1.5万吨甘油生产装置由日本成套引进,采用日本旭电化和旭硝子专利技术,具有国际七十年代末八十年代初水平,生产能力为目前国内最大。该装置采用国际上成熟的丙烯氯化法工艺,产品质量可达99.9%,超过国家特级甘油标准。吨甘油耗环氧氯丙烷小于1.16吨,大大低于目前国内生产合成甘油的原料耗量。它的引进和建成投产,结束了以往国内皂化甘油长期独占甘油市场的历史,产生了较好的经济效益。

一、生产工艺技术

甘油装置原料为环氧氯丙烷和纯碱,精环氧氯丙烷在Na₂CO₃水溶液中水解而制得甘油水溶液,再经过蒸发、蒸馏、精制得到产品。整个装置由六个工序组成。

(一) Na₂CO₃ 配制工序

本工序将Na₂CO₃加水制成15% (wt) 的Na₂CO₃溶液。配制工作全部自动进行,

浓度由比例仪表自动控制。

(二) 反应单元

将环氧氯丙烷和Na₂CO₃水溶液按一定比例投入反应器,即可水解成甘油。反应器设计为三段:槽式反应器、塔式反应器和管式反应器。环氧氯丙烷转化率可达到99.9%以上。

(三) 蒸发工序

反应溶液由于含有一定量的水和盐,所以必须将水蒸发掉,盐分离出去。蒸发采用双效蒸发器,用两台卧式螺旋推杆离心机,可确保盐中甘油含量在0.5% (wt) 以下。

(四) 蒸馏工序

蒸发最高只能得到80% (wt) 左右的粗甘油,要想得到精甘油,必须将粗甘油和其它杂质分离,故采用蒸馏将甘油气化,再冷凝制得半精甘油。

(五) 精制工序

半精甘油色泽不合标准,另外还含有少量的盐离子,用活性炭和阴阳离子交换树脂

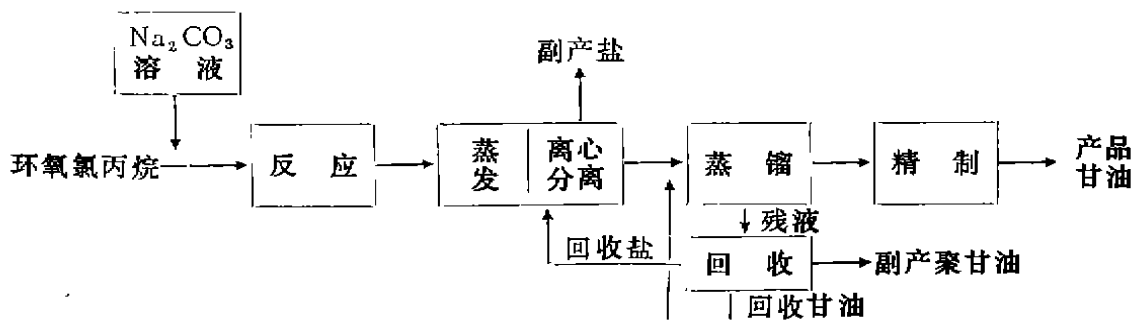
将色相和离子脱掉制得产品甘油。

进行回收提取，同时将盐和物料分离出来，回收的残液称聚甘油进入副产品贮罐。

(六) 回收工序

回收工序的目的是将蒸馏液残中的甘油

(七) 工艺流程简图



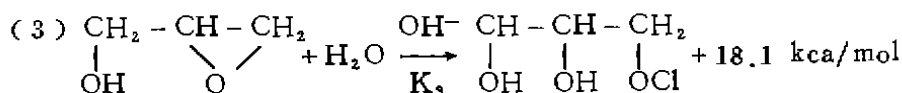
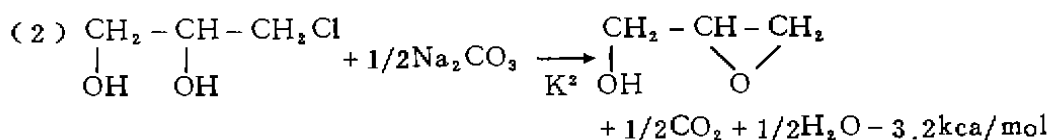
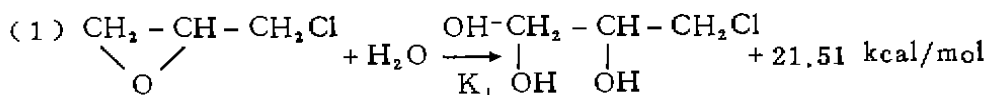
(八) 反应机理和反应条件

1. 反应机理

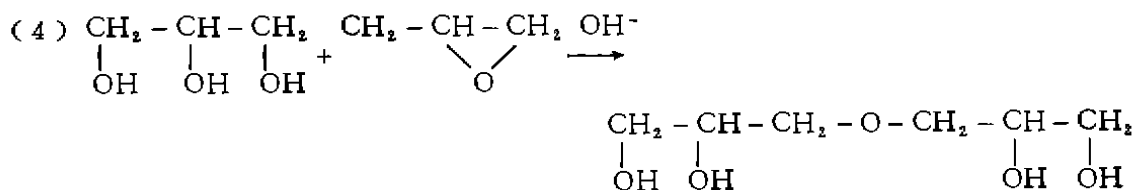
环氧氯丙烷 (ECH) 在碱性溶液中生成甘油，其反应分为三个阶段进行：第一阶段

为ECH开环反应，生产一氯丙二醇(MCH) 第二阶段为MCH闭环反应生产环氧丙醇，又叫缩水甘油。第三阶段为缩水甘油开环反应生成丙三醇即甘油。

反应方程式为：



同时在反应过程中还会有副反应发生：



即生成聚甘油。为了抑制副反应的进行，同时促进主反应，使操作参数控制在最佳点上，必须对工艺条件进行选择。

2. 工艺条件选择

(1) 碱化剂

用NaOH作碱化剂，由于碱性强，反应速度快，副产物多，甘油收率较低。即使NaOH浓度降到1%甘油生成率也只有85%，见下表。

碱种类	浓度 (%)	pH	温度 (°C)	反应时间 (h)	甘油生成率
NaOH	3.0	12.6	95	5	59.8
Ca(OH) ₂	4.5	12.5	95	5	66.5
Na ₂ CO ₃	4.5	11.5	95	5	94.1
NaOH + CO ₂	4.5	7.9	95—100	5	94.5
Na ₂ CO ₃	10	11.5	95	5	97.0
Na ₂ CO ₃	15	11.5	95	5	96.8
Na ₂ CO ₃	15	8.5	95	5	96.2
NaOH	1		95	5	85

从表中可看出，用Na₂CO₃作碱化剂，反应缓和不易生成副产物，甘油生成率可达95%以上。

(2) 碱倍率选择

旭电化在不同的碱倍率和不同压力下做试验得下列数据：

Na ₂ CO ₃ /NaOH (分子比)	No.1 1/0	No.2 1/2	No.3 1/0	No.4 1/2
碱倍率	1.12	1.13	1.04	1.12
反应温度(°C)	90	90	90	90
反应时间(分)	120	120	120	120
ECH反应率(%)	99.7	96.0	99.2	99.3
甘油收率(%)	95.9	93.5	96.4	91.3

由上表可见No.3数据较为理想，根据鹿岛化学实际碱倍率控制在1.0—1.05为宜，甘油收率最高。

(3) 反应温度选择

实验室间歇试验数据见下表：

反应速度 °C	90	150	210
甘油收率 %	96.3	94.3	87.8
聚甘油收率 %	3.5	5.7	12.4

试验条件为：甘油浓度15%，碱化剂为Na₂CO₃，碱倍率1.05，反应时间1小时

从表中看出反应温度越高收率越低，反应温度在120—150°C之间时甘油收率仅差1%左右。考虑到ECH在水中的溶解能力，反应温度选为125—127°C之间。

综上所述，ECH反应条件为：碱化剂Na₂CO₃，碱倍率1.05以下，反应温度125°C—127°C。为减少副产物，原料ECH浓度尽可能高。

二、原料及消耗 (设计指标)

环氧氯丙烷	1.161t
Na ₂ CO ₃ (98.5%)	0.731t
再冷水	530m ³
蒸汽	9kg/cm ² 5.05t
	30kg/cm ² 5.95t
氮气	3.6m ³
电	385kWh

三、存在的主要问题

(1) 管线盐堵。甘油生产经蒸发、蒸馏、回收等过程，伴有大量盐析出。易造成管线堵塞，影响生产，这是甘油装置最大的难题。但可用控制甘油浓度的办法来控制盐的结晶速度和粒度，减少盐堵现象。

(2) 能耗高。本装置生产甘油耗能比国内同类的皂化甘油装置高得多。如何减少能耗，提高能量利用率，也是一个重要课题。