

【产 品】

甘油法环氧氯丙烷生产技术

吴广铎*, 张建丽

(锦化化工集团氯碱股份有限公司, 辽宁 葫芦岛 125001)

[关键词] 环氧氯丙烷; 甘油; 生产技术

[摘 要] 介绍了国内外甘油法环氧氯丙烷生产技术。

[中图分类号] TQ223.26 [文献标志码] A [文章编号] 1008-133X(2008)02-0026-03

The production processes of epoxy chloropropane from glycerol

WU Guang-duo, ZHANG Jian-li

(Chlor-Alkali Co., Ltd., Jinhua Chemical Industry Group, Huludao 125001, China)

Key words: epoxy chloropropane; glycerol; production process**Abstract:** The worldwide production processes of epoxy chloropropane from glycerol are introduced.

环氧氯丙烷(ECH)别名表氯醇,化学名1-氯-2,3-环氧丙烷,常温下是一种透明、有刺激性气味的低黏度、易挥发、不稳定的无色油状液体,其相对分子质量为92.85,相对密度为1.1806,沸点为115.2℃,凝固点为-57.2℃,折射率(n_D^{20})为1.4382,闪点(开杯)为40.6℃,自燃点为415.6℃,微溶于水,20℃时在水中的溶解度为6.6%(质量分数),易溶于乙醇、乙醚、氯仿、苯等有机溶剂,可与多种有机液体形成共沸物,与水形成共沸物(共沸点为88℃,含水质量分数为28%)。环氧氯丙烷是重要的有机化工原料和精细化工产品,主要用于生产环氧树脂,此外还可用于生产硝化甘油炸药、氯醇橡胶、缩水甘油醚、表面活性剂、纸张湿强度增强剂(酰胺环氧氯丙烷树脂)、水处理剂、阻燃剂、季铵盐、离子交换树脂、增塑剂等多种产品,在医药、农药、溶剂、特种胶黏剂等领域也有一定的消费量。

1 传统的环氧氯丙烷生产技术

1.1 丙烯高温氯化法

丙烯高温氯化法又称氯丙烯法,由美国Shell公司于1948年首次开发成功^[1],主要原料是丙烯、氯气和石灰,包括3个反应单元:丙烯高温氯化制氯丙烯,氯丙烯次氯酸化合合成二氯丙醇,二氯丙醇与石灰乳溶液进行环化反应制取环氧氯丙烷。该法目前仍

是世界上环氧氯丙烷的主要生产方法,全球95%以上的环氧氯丙烷采用此法生产^[2]。该生产工艺的优点是操作稳定,弹性大,自控水平高,中间产物氯丙烯可作为精细化工原料出售;但存在收率低、能耗高、“三废”多、环境污染严重等缺点^[3]。

1.2 醋酸丙烯酯法

20世纪80年代,原苏联科学院和日本昭和电工公司各自成功开发了醋酸丙烯酯法(又称烯丙醇法)^[4]。该法包括以下4个主要反应过程:原料丙烯、氧气和醋酸进行气相催化氧化乙酰化反应制醋酸烯丙酯;醋酸烯丙酯水解制烯丙醇;烯丙醇与氯加成合成高浓度的二氯丙醇;二氯丙醇在碱作用下环化脱氯化氢得到粗环氧氯丙烷。该法具有反应条件温和、消耗低、产率高、副产物少、污水量少等特点。各项技术经济指标^[5]表明:该法明显优于丙烯高温氯化法。但该工艺流程长,催化剂寿命短,需用耐乙酸腐蚀的不锈钢材料,投资费用相对较高。

目前丙烯高温氯化法和醋酸丙烯酯法都有待于进一步改进。

2 甘油法生产环氧氯丙烷的重新兴起

多年以前,甘油法环氧氯丙烷生产技术就已得到成功应用。无锡树脂厂使用这一工艺多年,但由于甘油资源紧张,价格高,从经济角度考虑不合适,

* [作者简介] 吴广铎(1967—),男,工程师,1988年毕业于北京化工学校,现从事精细化学品研发工作。

[收稿日期] 2007-10-31

因此放弃了这一技术。目前上海和张家港的两家试剂厂运行着甘油法试剂级环氧氯丙烷生产装置,产品质量优于目前的工业级产品,虽然放大到万吨以上还需做许多工作,但总体上是掌握了这一技术。

随着能源供需形势越来越紧张,目前作为新型可替代能源的生物柴油的应用在各国迅速发展^[6-7]。在生物柴油的生产过程中,每生产10 t生物柴油就副产1 t甘油,随着生物柴油产业的逐渐升温,在世界范围内甘油供应严重过剩,价格大跌。由于廉价甘油的供应量增加,因此寻求甘油利用的新途径已受到全球的普遍关注^[8],甘油价格的下跌以及环氧氯丙烷市场需求量的大增,促使甘油法生产环氧氯丙烷工艺重新兴起。

比利时索尔维(Solvay)公司开发了由甘油生产环氧氯丙烷的Epicerol工艺^[8-9]。该工艺借助专有的催化剂,通过甘油与氯化氢反应,用一步法制取中间体二氯丙醇,无须使用氯气。此外,该工艺产生的氯化副产物量极少,大大减少了水的消耗量和废水量。曾有报道称,该公司将在法国的Tavaux生产基地采用Epicerol工艺建设10 kt/a环氧氯丙烷装置。

我国虽然已是全球最大的环氧树脂生产国、重要的消费国,但发展空间依然很大,有巨大的环氧氯丙烷消费能力,因此在建、拟建环氧氯丙烷生产装置的消息络绎不绝,并且其工艺技术也十分受到关注,人们将目光转向非石油来源的甘油法技术。面对这一市场契机,国内江苏工业学院、南京大学、江南大学等多家高等院校和江苏扬农化工股份有限公司等企业纷纷开展了甘油制环氧氯丙烷的研究工作,重点是在过去国内技术的基础上改进催化剂,且增加了分馏、精馏工艺,其中江苏扬农化工股份有限公司一期30 kt/a装置于2006年年底一次投产成功,目前运行稳定。该公司目前正在建设二期30 kt/a生产装置。

3 甘油法生产环氧氯丙烷工艺技术

甘油法生产环氧氯丙烷主要分为氯化 and 环化两个反应单元,其中氯化单元是整个工艺的关键所在,也是研究的重点。

3.1 氯化反应

甘油的氯化反应早就有文献报道^[10-11]。近期,随着甘油法的重新兴起,国内外学者对该工艺的研究又活跃起来,申请和公开了多项专利。这些专利的共同特点是利用环流反应器或串联的多级反应釜等常用的气液反应设备,在催化剂的作用下,于100~120℃下使甘油与氯化氢反应,同时蒸馏除去

反应过程中生成的水,使反应向生成二氯丙醇的方向进行,然后精馏得二氯丙醇,降低了氯化氢的消耗,提高了甘油的转化率和二氯丙醇的收率。

帕维尔·库比切克等人^[12]利用外环流反应器,在醋酸的催化下,甘油与氯化氢于100~110℃下反应,同时减压蒸馏除去反应中生成的水,甘油的转化率为98.8%~99.9%,二氯丙醇的收率为83.1%~95.6%。

菲利普·克拉夫特等人^[13]采用3级串联搅拌反应釜,甘油与氯化氢在羧酸催化下于100~130℃下反应,同时蒸馏除去反应中生成的水,甘油的转化率为99.4%,氯化氢的转化率为87.6%,一氯丙二醇的选择性为7.4%,二氯丙醇的选择性为82.3%。

许玉梅等人^[14]在带搅拌器的串联多级反应釜中,在常压或加压的条件下,采用有机腈化物作催化剂,有机腈化物与甘油的摩尔比为1:(1~10),甘油与稍过量的氯化氢气体在50~140℃下发生氯化反应,生成二氯丙醇和水,同时蒸馏除去反应中生成的水。反应完毕后,分别得到氯化液和含二氯丙醇和水的馏出液。馏出液经萃取单元去除水,去水后的油层脱除溶剂后与氯化液合并,然后减压精馏,得到前馏分、主馏分和釜残液。前馏分为二氯丙醇和水的共沸物,其中水层去馏出液的萃取单元,油层返回精馏。主馏分为二氯丙醇。釜残液为少量未反应的甘油、甘油低聚物、一氯丙二醇和催化剂的衍生产物,返回到氯化单元进一步使用。原料甘油和催化剂从第1级反应釜加入,产物从最后一级反应釜产出,每级反应釜都从釜底通入氯化氢气体。甘油的转化率为99%~100%,二氯丙醇的收率为91.1%~93.0%(详细数据见表1)。该技术在江苏扬农化工股份有限公司30 kt/a环氧氯丙烷生产装置中得到成功应用,取得了较好的经济效益。

表1 氯化反应产物组成的分析结果

物料名称	质量/g	w(二氯丙醇)/%	w(一氯丙二醇)/%	w(酸度)/%	w(水)/%
氯化液	536.1	70.3	21.8	0.5	1.6
馏出液	510.7	30.4		30.7	38.8
前馏分水层	11.2	24.5	0.1		
前馏分油层	18.9	82.4			
主馏份	507.7	99.5	0.1		
釜残液	167.1	1.4	69.3		

江南大学蒋惠亮等人选用某种液体催化剂,开发了一种利用连续塔型反应器甘油法制备环氧氯丙烷的工艺。据介绍:甘油的转化率为100%,单程收率为95%,其中二氯丙醇的收率为70%,一氯丙二

醇的收率为 25% ;氯化氢消耗低,略高于理论消耗;“三废”少;以甘油价格 6 000 元/t 计,原料成本约为 1 万元/t。但该工艺目前仍停留在实验室阶段。

甘油中通入干燥的氯化氢时,首先生成一氯丙二醇,反应一般在较低的温度下就可以进行。一氯丙二醇的继续氯化则比较困难,需要在较高的温度下才能生成二氯丙醇。生成的二氯丙醇中包括两种异构体——1,3 - 二氯丙醇和 2,3 - 二氯丙醇。在一氯丙二醇分子中,3 位的羟基比 2 位较易取代,因而生成的大多数是 1,3 - 二氯丙醇,它一般占二氯丙醇总量的 80% 以上^[15]。

3.2 环化反应

二氯丙醇的环化反应是在碱液的作用下,脱去一分子的氯化氢,环化生成环氧氯丙烷。该反应单元同样存在于丙烯高温氯化法和醋酸丙烯酯法中,经过多年的生产实践,已经趋于成熟。二氯丙醇的两种异构体的分子结构虽有些差别,但环化后的产物却都是环氧氯丙烷,所以没有必要将二者分离,混合物可以直接环化。在相同的条件下,1,3 - 二氯丙醇的环化反应速度比 2,3 - 二氯丙醇的环化反应速度快 140 ~ 150 倍^[16],因此,要控制 2,3 - 二氯丙醇的反应,使其反应完全。环化反应中一般使用适宜浓度的氢氧化钙或氢氧化钠,碱通常是过量的,即反应液应保持呈碱性,但过量不宜太多,因为环氧氯丙烷在碱浓度大时更易开环水解生成甘油,降低收率。环化反应残液的 pH 值一般应维持在 8 ~ 9。

为了避免环氧氯丙烷的开环水解,提高反应的选择性,必须缩短环化反应时环氧氯丙烷与碱液的接触时间,利用环氧氯丙烷与水在 88 °C 形成共沸物的特点用蒸汽快速地从环化塔塔顶蒸出环氧氯丙烷。

环化反应所得的粗品环氧氯丙烷纯度较低,质量分数一般为 90% ~ 95%,还含有质量分数为 5% ~ 10% 的水和少量其他有机化合物。为了提高其纯度,进一步采用精馏的方法得到质量分数大于 99.5% 的环氧氯丙烷。

4 结 语

甘油法相对于丙烯高温氯化法和醋酸丙烯酯法具有明显的成本优势和环保优势,不消耗丙烯,无须使用氯气,不需要昂贵的催化剂;操作条件缓和;成本低;投资少,仅为丙烯法的 1/4;“三废”少,可实现清洁生产;符合我国环境保护和可持续发展的基本国策,具有较大的市场竞争力。

环氧树脂等环氧氯丙烷下游产品市场需求量的快速增长,推动了环氧氯丙烷的市场,其需求量越来越大。随着石油价格的大幅上涨,以丙烯为原料的生产路线面临越来越大的经济压力,大力发展环氧氯丙烷的新生产技术已迫在眉睫。我国是能源消费大国,大力发展生物能源是国家既定的长远目标,随着国内外生物柴油产量的逐渐增加,副产甘油的市场供应量将不断增大,必将促进甘油法生产环氧氯丙烷路线的发展。

参考文献

- [1] 魏文德. 有机化工原料大全(上卷)[M]. 第 2 版. 北京:化学工业出版社,1999.
- [2] 王 晶. 国内外环氧氯丙烷生产技术和市场发展趋势的研究[J]. 上海化工,2006(12):32 - 35.
- [3] 徐伟箭,陈康庄. 浅议环氧氯丙烷生产技术及其发展[J]. 氯碱工业,2006(9):29 - 33.
- [4] 徐克勋. 精细有机化工原料及中间体手册[M]. 北京:化学工业出版社,1998.
- [5] 聂 颖,燕 丰. 环氧氯丙烷的生产技术及国内市场分析[J]. 四川化工,2005(1):23 - 27.
- [6] 王建勋. 生物柴油发展现状[J]. 当代化工,2007(2):128 - 133.
- [7] 孙尚德. 生物柴油研究与开发进展[J]. 粮食与油脂,2007(4):8 - 13.
- [8] 国内外动态[J]. 精细石油化工进展,2007(4):53 - 54.
- [9] 钱伯章. 环氧氯丙烷生产的直接法路线[J]. 化学反应工程与工艺,2006(2):6.
- [10] H. 盖尔曼, A. 勃拉特. 有机合成第一集[M]. 南京大学化学系有机教研组译. 北京:科学出版社,1957.
- [11] 上海树脂厂. 环氧树脂生产与应用[M]. 第 1 版. 北京:石油化学工业出版社,1974.
- [12] 帕维尔. 库比切克. 从甘油中制备二氯丙醇的方法:CN 1845888A[P]. 2006 - 10 - 11.
- [13] 菲利普. 克拉夫特. 从甘油生产二氯丙醇的方法,甘油最终来自生物柴油生产中动物脂肪的转化:CN 1882522A[P]. 2006 - 12 - 20.
- [14] 许玉梅. 一种甘油催化氯化制备二氯丙醇的方法:CN,101029000A[P]. 2007 - 09 - 05.
- [15] Krafft P, Gilbeau P, Gosselin Bt, et al. Process for producing dichloropropanol from glycerol, the glycerol coming eventually from the conversion of animal fats in the manufacture of biodiesel: WO, 2005/054167A1[P]. 2005 - 06 - 16.
- [16] 许鹏飞. 环化反应工艺优化探析[J]. 氯碱工业,2007(9):29 - 32.

[编辑:高旭东]