

环氧丙烷生产工艺技术及发展趋势研究

张林芹 马晓芳 (山东天景工程设计有限公司, 山东 淄博 255000)

郭明玉 (山东硅元新型材料股份有限公司, 山东 淄博 255000)

摘要: 环氧丙烷是化工生产中的一种重要原料, 该原料又称甲基环氧乙烷、氧化丙烯, 本身易燃有毒, 在生产加工中也伴随这大量有毒害物质的排放, 很容易导致环境污染, 从而变相提高了生产成本, 如今随着国家对于化工生产的排放管理控制的进一步加强, 研究新的无污染环氧丙烷生产工艺技术成为了时代需求。

关键词: 环氧丙烷; 生产工艺; 化学化工

1 研究环氧丙烷生产工艺技术及发展趋势的意义

环氧丙烷是重要的化工原料之一, 它是生产丙二醇醚、丙二醇、聚醚多元醇等化学物质的重要原料之一, 在下游生产中主要用于合成农药乳化剂、油田破乳剂、非离子表面活性剂、阻燃剂、增塑剂、聚氨酯软泡及硬泡, 而这些合成材料又是我国汽车、建筑节能、冰箱冷柜、食品烟草、医药及化妆品等领域的重要化工原料。因此研究环氧丙烷生产工艺技术, 对于保障这些行业的持续健康发展具有重要的意义。

另外从环保角度出发, 由于传统的环氧丙烷生产工艺技术存在较大的污染缺陷, 并且在成本控制上难度较大, 因此研究新型的环保的环氧丙烷生产工艺技术, 也对于行业整体的升级转型具有重要的意义, 所以无论是政策环境还是行业发展来看, 该技术的研发具有广阔的应用市场前景, 研究开发该技术具有得天独厚的外部环境优势。

2 环氧丙烷的国内生产技术现状

我国环氧丙烷的生产开始于上世纪 50 年代末, 该技术算是国内发展最早的技术之一, 所以在长期的发展中具备了非常丰富的生产经验, 在 1985 年, 我国的第一套年产百万以上的环氧丙烷生产装置在上海正式建成投产, 之后在日本的帮助之下, 在技术方面也得到了进一步更新和升级, 这为我国的环氧丙烷生产化工进一步注入了活力, 如今, 我国登记注册的环氧丙烷生产企业超过 28 家, 年产能达到 324 万 t 以上, 极好地满足了国内的生产需求, 基本上实现了自给自足的供给, 但是在具体的生产工艺上还存在较大的不足。主要表现是以氯醇法为代表的国内主流生产方式存在巨大的污染问题, 从升级难度来看, 由于该工艺用范围广, 研发时间早, 在生产方式上也相对定型, 所以在升级方面必然面临大范围变更, 要么是更改根本的生产工艺, 要么做好污染物的处理问题, 而这些都需要大量的资金投入。由于行业升级只能是缓慢地推进, 这意味着我国在环氧丙烷生产工艺的污染处理上还需要不断研发投入。

3 传统的环氧丙烷生产技术分析

氯醇法、共氧化法和直接氧化法是我国当下环氧丙烷生产中的几种重要方法, 以下分别对其技术进行概述。

3.1 氯醇法

氯醇法是我国环氧丙烷生产中使用时间最长, 工艺研发最早的一种方法, 它操作流程简单, 并且选择性好, 收率高, 这诸多的优势正是该方法能成为我国环氧丙烷的主

要生产方式的原因, 传统氯醇法的生产步骤是, 先在氯醇化系统中加入氯气、水与丙烯发生氯醇化反应, 然后转入皂化系统中添加皂化剂进行皂化, 常用的皂化剂是石灰水, 最后进入产品精馏系统中进行产品提取, 并得到一系列的副产品, 该方式在氯醇化阶段中, 各原料的应用率都很高, 其中氯气的转化率几乎能达到百分百, 这种高转化率的特点有效提升了其原料利用率, 但是该方式在皂化过程中, 会排出大量的石灰渣和含氯废水, 其中还有腐蚀性较强的酸液, 这些废水治理难度较大, 对环境的污染很重。在当下我国对化工提出了越来越高的要求后, 传统的氯醇法成为了环保管控的重要方向, 随着废弃物处理成本的增加, 该生产方式逐渐没落。

3.2 共氧化法

共氧化法是上世纪 60 年代末才正式研发出的一种方法, 最早在美国实现工业化生产, 该方法又称为联产法、间接氧化法, 根据联产物种类的不同, 又发展出了乙苯共氧化法和异丁烷共氧化法, 也就是所谓的 PO/SM 法和 PO/TBA 法, 这两种方法在大致流程上基本一致。不同点在于联产物的添加不同, 导致在处理工艺上和生产条件环境控制上存在一定的差别。

共氧化法的优点是, 对环境的污染较小, “三废”排放很少, 并且生产中的物质的酸碱性不强, 对于设备的腐蚀程度不高, 不足之处就是该方式的投入较高、生产周期较长, 还有就是该方法对于原料的纯度要求较高, 这加大了环境控制的难度。

3.3 直接氧化法

直接氧化法又称 HPPO 法, 是当下我国环氧丙烷生产中最清洁环保的一种方法, 该技术方法是本世纪才发展出来的一种方法, 最早于 2008 年在韩国投入建厂正式生产, 该方法所谓的直接氧化, 指的是, 使用双氧水和氧气作为氧化剂直接生产环氧丙烷的方法, 该方法使用到的双氧水和氧气都是健康绿色的氧化剂, 并且该方式不会像间接氧化法一样出现很多副产品, 从而极好地保证了产率和环保质量。

我国对 HPPO 法的引进最早在 2010 年, 首套生产装置年产量在 1000t 左右, 2015 年, 我国在该方法的自主研发上取得突破, 之后, 年产 10 万 t 以上的装置被投入氟化工使用, 但该装置还存在技术上的不足, 所以一直在生产和停滞状态之间切换, 时至今日, 该装置稳定在八成左右的生产效果, 有望在近两年完全进行稳定运行。

4 环氧丙烷发展趋势下的其他工艺研究

环氧丙烷作为未来长时期的重要化工原料的地位无可撼动,做好环氧丙烷的新技术研发和创新,就能保证在起跑线上领先于他国,技术上的领跑也是国家实力和国家尊严的重要衡量标准。如今,世界上多个国家都对环氧丙烷的生产工艺进行了研究,并且取得了一些有效的突破,其中以下技术具备一定的潜力。

4.1 eShuttle PO 技术

eShuttle PO 技术是基于氯醇法生产理念下的一种全新技术模式,该技术主要分析了传统氯醇法的不足,通过使用金属卤化离子代替氯气,有效降低了有害含氯化学物质的产生,该方式较好地继承了传统氯醇法的优势,弥补了缺陷所在,并且该方式的创新还能有效对成本进行控制,初步估算显示该方式在电能消耗上比氯醇法节约了 60% 以上,其他设备方面的投资节约 25% 以上,该生产方式已经在实验室获得通过,2019 年,用于工业化的生产建设正式开启,时至今日还处于试验调试阶段,有望成为未来一种高效环保的新型环氧丙烷生产方法。

4.2 铁硅沸石催化剂合成技术

以铁硅沸石做催化剂用于环氧丙烷的合成是近年来在日本进行试验研发的一种技术,该技术以铁硅分子筛为催化剂,用异丙苯氢过氧化物与丙烯环氧化得环氧丙烷和对异丙基苯甲醇,异丙基苯甲醇在催化剂作用下加氢生成异丙基苯和水,异丙基苯返回循环使用。使用催化剂生产合成技术本身对于生产条件需求更低,产生的废弃物更少符合绿色环保的生产理念,该方式在未来的环氧丙烷生产市场上有极强的竞争力。

(上接第 4 页)真建模平台及专家系统,以实现工艺模拟优化,以及管道泄漏检测、虚拟计量、清管追踪、实景培训等专家系统的各类功能。如:基于工艺机理模型进行段塞流分析,通过计算段塞流体积及最大流量估算段塞流到达时间。设备基础信息、工艺过程监测及设备监测所产生的历史数据和实时数据、设备巡查记录等可应用于设备资产管理系统。如:通过对动、静设备相关海量数据的实时监控与分析诊断,实现对设备故障的预警与防范,提前规划并实施设备的维修和保养,避免设备故障的发生。视频监控系統以及地面、空中巡查系統所产生的视频、图像信息可应用于智能图像识别,以实现虚拟巡查、处理厂和库房则对进出人员及车辆的监控和跟踪,以及对于紧急事件的识别、预警和紧急联动响应等。油田地面系統工程的数字化交付及三维模型,将实时视频图像、工艺过程监测数据、电力监测数据、设备监测数据等应用于三维模型平台,实现油田地面系統的三维可视化展示。勘察测绘、公共地图资源、巡查数据等所产生的空间数据可应用于油田地图平台,实现油田地理信息的可视化展示。

2.4 物联网技术

①油田专用远程测控终端(RemoteTerminalUnit, RTU)技术:根据油水井、站库标准化的实际要求,专门设计和开发传输协议、控制功能、通信模式、RTU 采集方式等程

4.3 钨系催化剂合成技术

钨系催化剂合成技术是我国自主研发的一种技术,该技术由大连化学物理研究所开发,工艺是使用钨催化剂和双氧水联合作用,形成可溶性活性物质,使丙烯催化环氧化。该方式建立在直接氧化体系之上,产品仅为环氧丙烷和水,非常绿色环保,该工艺有望在 4-5 年内实现工业化应用。

4.4 环氧丙烷的生物合成技术

基于生物技术研发生产的相关化工技术也是近些年生产研究的重要方向,生物技术本身不存在任何污染,具备高度干净环保的效果,在对环氧丙烷的生物合成技术的研究中,使用甲烷氧化菌催化丙烯氧化反应生成环氧丙烷具有良好的可行性并且初步取得实验室效果,该方式在未来具有非常广阔的前景。

5 结语

环氧丙烷是未来多行业领域的重要化工原料,在环氧丙烷生产技术上的优势,将扩大到多个以环氧丙烷为原料的行业的成本控制优势。如今多个国家的实验室都在该技术领域上展开了激烈的竞争,我国也不例外,作为对世界负责的大国,我国更是不断针对该领域进行专项研发并且取得了一定的成就,这不仅对我国的国内生产有积极的推动意义,也对我国大国形象和尊严的维护有重要意义。

参考文献:

- [1] 尹燕,杨良艳,冯华杰,等. 钨配合物催化二氧化碳和环氧丙烷环加成反应机理研究[J]. 肇庆学院学报, 2018,39(2):31-35.

序,形成完整的 RTU 技术和产品;②功图监控诊断技术:使用自动功图仪实时监测油井的生产状况,计算油井的平衡率,同时适当调整计算结果,避免发生倒发电的情况,保障生产安全,实现节能减排、提高开井时率的目标;③设备全寿命周期管理技术:想要实时了解设备的运行状况,就要使用数据采集与监视控制(Supervisory Control And Data Acquisition, SCADA)系统自动读取设备编码,一旦发现设备出现工作不稳定的情况,就要及时找到问题并维修设备,保障设备的工作效率;④油田智能视频监控技术:通过监视器实时显示生产的实际情况,监视系统与 SCADA 系统无缝连接,同时还具有报警、灯光、语音喊话等功能。

3 结语

PLC 控制系统应用于油田生产既是主动融入时代的潮流,也是大势所趋,在智能化、自动化的时代,任何生产领域都应逐渐转化为自动化、智能化、专业化的生产方式,油田安全生产更是需要紧跟时代步伐,主动迎合时代的动态变化,应用 PLC 控制系统推动机械自动化转型的进程。

参考文献:

- [1] 郑鑫. 基于物联网的油田远程自动化控制系统[J]. 油气田地面工程, 2014(12):55-56.
- [2] 张宪栋. 油井生产自动化监控系统[J]. 油气田地面工程, 2014(12):59-60.