

# 环氧氯丙烷生产技术及市场前景分析

宋志勇（滨化集团股份有限公司，山东 滨州 256600）

**摘要：**环氧氯丙烷是一种低沸点、易燃、有毒性、无色、有醚味的液态化合物，具有较高的毒性。丙烯酸是继聚丙烯、丙烯腈之后，世界上最大的丙烯酸类化合物，也是一种非常重要的基础有机化学品，被广泛应用于制备聚醚多元醇、丙二醇等，还广泛应用于非离子表面活性剂、油田破乳剂、农药乳化剂等领域。环氧氯丙烷的衍生产品在汽车，建筑，食品，烟草，医药，化妆品等领域有着广泛的应用。

**关键词：**环氧氯丙烷；生产技术；市场分析；发展前景

## 1 环氧氯丙烷国内外生产技术

### 1.1 国内外工业化生产技术现状

目前，国内外普遍采用的制备环氧氯丙烷的工艺主要有：氯醇化法、共氧化法（也称为联产法、间接氧化法）、异丙苯氧化法以及双氧水直接氧化法（HPPO法）等，而共氧化法中有两种主要的制备工艺，即：乙苯共氧化法和异丁烷共氧化法，而异丁烷共氧化法是一种新型的合成工艺，而这两种工艺分别是乙苯共氧化法与异丁烷共氧化法。采用氧作氧化剂的一种直接氧化方法也正在发展之中。目前，我国已采用了两种不同的合成工艺，即氯醇化、乙苯共氧化等。

#### 1.1.1 氯醇法

氯醇法的主要工艺流程包括：丙烯制氯丙烯，石灰乳皂化，产品精制，石灰乳配制，废水预处理。氯醇法是将丙烯、氯气、水按照一定的配比，送入氯醇化反应器，在35-90℃的常压或稍高于常压的温度下，得到质量分数为4%左右的氯丙醇水溶液。在此基础上，加入适量的石灰奶，将其加入到皂化反应装置中，使其皂化为磷酸盐，再经过快速脱提，可获得90-95%的磷酸盐。皂化废水中含有4%左右的CaCl<sub>2</sub>，残留的Ca(OH)<sub>2</sub>及其他杂质被从皂化塔底部除去，废水中的热能被循环使用，然后被送入废水预处理工序。在此基础上，通过对环氧氯丙烷的蒸馏和净化，得到环氧氯丙烷的成品。氯化醇法制备丁二烯的关键技术是氯化醇反应器，美国陶氏化工的管道反应器、日本旭硝的管道反应器、三井东压的管道反应器、昭和电气的管道反应器等是国际上具有代表意义的反应器。

氯醇法具有工艺成熟，操作负荷弹性大，选择性好等优点；由于该工艺对丙烯类原料的纯度有较低的要求，因此可以改善产品的安全性能；由于建造费用小，生产成本低廉，因此，该公司的产品在价格上极具竞争优势。现在，全球大约40%的氧化丙烯都是采

用氯化氢工艺生产的。氯醇法的不足之处在于它需要消耗大量的氯气、石灰原料和水资源，而且在生产中存在着设备的腐蚀问题，并且会产生大量的废水和废渣，比如1t环氧氯丙烷就会产生43t含有氯盐的皂化废水，2t CaCl<sub>2</sub>废渣，这些废水具有高温、高pH、高氯离子、高COD、高悬浮物质等“五高”特性，很难治理。

#### 1.1.2 共氧化法

共氧化法是由双氧水与丙烯制得的双氧水，按其原料及副产物的差异，可将其划分为两类。美国奥克兰公司研发的共氧化工艺，在1969年进入了工业化阶段，是当前聚己内酯的重要工业化工艺。目前，国内外所使用的共氧化工艺有：美国利安德与德士古的异丁烷共氧化工艺，以及壳牌与Lyondell的乙苯共氧化工艺。

##### 1.1.2.1 异丁烷共氧化法

异丁烷共氧化法以异丁烷过氧化物为环氧化剂来制备环氧氯丙烷，并在此过程中联产叔丁醇（TBA），其流程是：在过氧化反应器中，使用纯氧进行氧化，反应温度为120-130℃，压力为3.0-5.0MPa，产生叔丁基过氧化氢；以钼酸铵为催化剂，在130℃、2.0-4.0MPa、2.0-4.0MPa的环氧化反应装置中，以叔丁基双氧化氢对丙烯酸甲酯进行了研究。每1t磷酸需要用到0.85t的丙烯，2.77t的异丁烷，而在此过程中需要用到2.36t的TBA。Lyondell法与Texaco法在反应条件、副产物处理、催化剂循环利用等方面均与Lyondell法类似，但Texaco法的副产物TBA可以与甲醇反应生成MTBE，而不需要TBA脱水。

##### 1.1.2.2 乙苯共氧化法

乙苯共氧化工艺以过氧化氢作环氧化剂，由过氧化乙苯-氧化、脱水加氢三部分组成，实现了苯乙烯（SM）的合成。其生产工艺是：将新鲜的乙苯进料

与循环乙苯进行混合,然后与氧在液相反应器内,在140℃的高温下,以0.25MPa的压力进行氧化,得到10~13%的乙苯双氧水。在115℃、2.35~2.55MPa的压力下,将富集后的乙苯双氧水与丙酮混合,加入到环氧化装置中,采用合适的催化剂,可制得环氧氯丙烷和 $\alpha$ -苯乙醇。将 $\alpha$ -苯乙醇放入到脱水反应器中,在催化剂的作用下,将其脱水为苯乙烯,同时还会产生部分的苯乙酮,脱水反应温度为260℃。在0.28MPa的高压下,在此条件下,在脱水过程中得到了苯乙烯,并进行了蒸馏,得到了产物。每1t环氧氯丙烷要用0.8t的丙烯,3.2t的乙苯,而在此过程中要用到2.6t的苯乙烯。Lyondell与Shell的过程基本上是类似的,其不同之处在于Lyondell在环氧化反应中使用了一种由钼形成的配合物溶液作为催化剂,并且在反应结束后还需要进行处理并进行循环使用;采用 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 作为催化剂,可克服传统催化剂难以在反应产物中引入的缺陷,使分离过程简单,但存在着多相反应系统难以传递热量,使反应器结构复杂、投资增加等问题。该方法可避免传统的氯醇工艺腐蚀严重、废水多等缺陷,且可降低生产成本,降低对环境的污染。目前,其联产工艺已经达到了全部工艺水平,球类产品的总产量为50%。

共氧化工艺存在流程长、原料种类多、对丙烯的纯度有高、工作压力大、设备材料多为合金材料等问题,因此存在着设备成本高、工程投资大等问题。与此同时,在共氧化法生产过程中,环氧氯丙烷只是一个产量较低的联产品,每吨环氧氯丙烷要联产2.3t TBA或2.2~2.6t SM,因此,在原材料来源和产品销售之间存在着很大的限制,这就需要对其进行适当的处理,只有当环氧氯丙烷和联产品市场需求相匹配的时候,该工艺的优点才能体现出来。另外,该工艺所出的废水含有较高的COD,其处理成本在整个工程中所占的比例为10%。

#### 1.1.3 异丙苯氧化法

异丙苯氧化法由日本住友(Sumitomo)化学公司开发,在固定床中,以双氧水为氧化剂,使丙烯环氧化为环氧氯丙烷和二甲基苄醇,二甲基苄酯脱水产生 $\alpha$ -Methylene,进一步加氢产生异丙苯,异丙苯氧化产生CHP,回收利用。异丙苯氧化工艺实际上是共氧化工艺的一种改良,与共氧化工艺的最大不同点是用异丙苯代替了乙苯,而且异丙苯可回收利用,无联产物。

#### 1.1.4 HPPO法

相对于常规环氧氯丙烷法,HPPO法最大的优势是:它不仅可以大幅度地降低环氧氯丙烷法的投资,还可以使环氧氯丙烷法的污水排放量降低70~80%,能源消耗降低35%。这种工艺流程简单,产品收率高,而且没有其他的联产物,基本上没有任何的污染,是一种对环境友好的清洁生产系统,因此,世界上的相关环氧氯丙烷厂商都想选择这种工艺。但是,选择这种方法,首先要解决 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的供给问题,因为1t磷酸盐(按100%计)要消耗0.65t  $\text{H}_2\text{O}_2$ 。当前,双氧水直接氧化技术是赢创实业(原德固萨)与伍德公司(Uhde)、陶氏化工(DoughChemical)、巴斯夫(BASF)等公司共同研发并推广的一种新技术。2006年5月,韩国环氧树脂及PET膜制造商SKC公司收购了赢创和伍德的专利技术,在韩国蔚山建立了全球首个100t/a的HPPO工艺环氧树脂生产装置,并于2008年7月正式投入使用,取得了较好的效果。由陶氏公司和泰国SiamCement(SCG)共同组建的SCG-DOW公司,采用陶氏公司和巴斯夫公司合作研发的HPPO过程,在泰国开始了一套390t/a的氧化丙烯装置的建设,并于2011年11月开始投产,目前正在进行一次成功的试生产。大连物理所也在对双氧水处理工艺进行了研究。2004年,大连化工所开展的“反应性受控相转移催化丙烯制环氧氯丙烷的初步试验”获得了国家自然科学基金的资助,该工艺采用氧和氢体系,直接将丙烯氧化为环氧氯丙烷,催化剂可回收利用,不存在副产物,是一种绿色、原创性的技术。

#### 1.1.5 氧气直接氧化法

美国Lyondell公司正致力于发展一种以Pd/Ti为核心的双效催化体系,将丙烯、氢气、氧气同时转化为环氧氯丙烷的新方法,该方法可在单一反应器中实现。为了使这一过程更趋产业化,公司还在美国建造了一座试验场,目前还在实验中。

#### 1.2 技术发展趋势

由于氯醇法制备的环氧氯丙烷需要消耗大量的氯气、石灰等原料及水资源,且在生产中存在着严重的设备锈蚀,排放的废水及废渣对环境的污染等问题,目前已被世界上许多国家逐步淘汰,在2011年的发改委《产业结构调整指导目录(2011年本)》中,氯醇法制备的环氧氯丙烷被列入了限制性产品。由于共氧化法需要通过联产来分担生产成本,对于拥有大量异丁烷、乙苯等原材料,且联产TBA(或MTBE)、

SM 等有市场的大型石油化工企业,建立环氧氯丙烷装置,具有一定的竞争优势。过氧化氢直接氧化法技术在经济、环境和未来发展等方面都拥有着独特的竞争优势。在未来一段时间内,这一技术将是新的苯乙烯装置的主流技术。

## 2 市场前景

### 2.1 国际市场需求现状及预测

北美洲、西欧、亚洲是全球消费的主体,其比例分别为 20.8%, 22.9%, 53.6%。环氧氯丙烷的使用范围主要是在环氧树脂和合成甘油两个领域,在这两个领域中,环氧树脂的消费占比为 82.1%,甘油的消费占比为 4.0%,其他领域(包括弹性体、聚酰胺-环氧氯丙烷树脂、缩水甘油醚、表面活性剂、阻燃剂和季铵盐等)占比为 13.6%。全球对环氧树脂的需求在未来数年内将以每年 6.0% 左右的速度增加,到 2022 年全球对环氧树脂的需求将达到 150000t,美国及西欧的需求将达到 2.0-2.5%,亚洲的需求将达到 12.0%。到 2024 年,全球对石油的需求将达到 1650 万 t。

### 2.2 国内市场需求现状及预测

中国近几年来的环氧氯丙烷表观消费呈逐年上升趋势。2002 年,表观消费总量为 103.5kg,2007 年,更是上升至 352.66kg,与上年同期相比,增长了 34.2%,2002-2007 年,表观消费的平均增长率为 27.8%。2002 年,国内商品自给率为 57.9%,2007 年为 79.3%。2008 年,受全球金融危机的冲击,其表观消费较 2007 年有所下滑,但在 2009 年,我国的表观消费总量在 445kt 左右,到 2024 年,我国的环氧氯丙烷消费总量将达到 1100kt。

## 3 建议

我国目前使用氯醇法制氧机的企业所占比重较大,应加强对该企业的技术改进,以提高企业的生产能力,减少企业的能耗;与此同时,对三废进行了有效的治理,并对其进行了回收,使其能够满足国家的排放标准,这是未来一段时间内,氯醇法环氧氯丙烷生产能够持续进行下去的前提。对少数规模较小,成本较高,技术较落后,且与原材料产地距离较远,而三废又不能得到适当处置的企业,可采取合并、改组或关停的办法。从长期来看,采用无污染、无副产物的新型制酸技术,必将逐渐取代传统的氯化醇制酸技术。

在我国大型石油化工企业中,可以与乙苯、异丁烷等原料联合,建立一套 200t/a 以上的共氧化法生产磷

酸盐的设备。由于生产流程较长,设备投资较大,其效益取决于联产产品的市场需求量及联产价格。由于我国已经建成了 250kt/a、285kt/a 两个 PO/SM 法,所以,当我们再建立一个新的 PO/MTBE 工艺时,我们可以利用 Texaco 公司的 PO/MTBE 工艺,而 MTBE 作为一种混合燃料,它在我国以及除了美国之外的其他国家都有很好的应用前景,而且对环境的影响也没有 SM 那么大。

HPPO 技术是目前世界上最先进的无二次污染的环氧氯丙烷技术,它具有操作简便、无污染、能耗小、投资小、环境友好等优点,是环氧氯丙烷技术的发展趋势。在新的环氧氯丙烷设备上,可以考虑使用 HPPO 工艺,现在已经在我国进行了一次成功的探索,只是需要政府的扶持,才能实现工业化。为了提升我国聚醚醚酮的制造技术,我们可以通过与外国专利公司的技术合作,通过对国外专利技术的吸收,来实现对我国聚醚酮产品的技术进步。

目前,国内外正有许多公司在进行以氧和丙烷为原料的直接氧化法制备酚醛尚在实验中,如果能够获得成功,则是一种较为理想的、较为先进的制备酚醛的方法。磷酸是一种活性物质,容易发生开环聚合,它可以与水,氨,酒精,二氧化碳等发生反应,形成各种化合物或高分子,所以磷酸不适合远距离运输。如果是新的苯乙烯生产装置,最好是与其配套的聚醚多元醇和丙二醇等下游产品的生产装置。

## 4 结语

综上所述,环氧氯丙烷具有广泛的应用前景,它也是一种重要的有机原料。当前,环氧氯丙烷的市场需求量仍然没有发生很大的改变,因此,在环氧产能过剩的情况下,我国还需要积极地开拓环氧氯丙烷的国外市场,积极地参加国际竞争,同时也要持续地提升其产品的品质,这样才能为环氧氯丙烷的发展创造更好的市场。

### 参考文献:

- [1] 徐娟,周荣明.某环氧氯丙烷生产废水处理工程设计及运行[J].华东科技(综合),2021(8):2.
- [2] 闫小玉,南龙伟,门靖.环氧氯丙烷的分析检测研究进展[J].化工与医药工程,2022(02):043.
- [3] 王玉瑛,曲茵.环氧氯丙烷生产技术及国内市场分析[J].化学工业,2022,40(4):5.
- [4] 跌名.环氧氯丙烷市场竞争激烈[J].石油化工技术与经济,2022(3).