

# 甘油法生产环氧氯丙烷的工艺流程优化 与经济性提升路径研究

王京 金哲亮<sup>[通讯作者]</sup> (浙江三美化工股份有限公司, 浙江 金华 321200)

**摘要:** 环氧氯丙烷是重要的有机化工原料, 被广泛用于生产环氧树脂、合成甘油等产品。与传统的丙烯法相比, 甘油法以生物柴油产业的副产品甘油为原料, 具有原料可再生、环保性好、碳排放低等明显优势, 符合绿色化工的发展趋势。开展工艺流程优化及经济性提升路径的研究, 能有效降低生产能耗与原料消耗, 提高产品收率, 增强企业市场竞争力, 对推动化工行业转型升级, 保证环氧树脂等下游产业的稳定供给具有重要的现实意义和应用价值。

**关键词:** 甘油法; 环氧氯丙烷; 工艺流程优化; 经济性提升

**中图分类号:** X78 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-5167 (2026) 004-0067-03

## Research on Process Optimization and Cost Reduction Pathways for Epichlorohydrin Production via Glycerol Method

Wang Jing, Jin Zhe-liang<sup>[Corresponding Author]</sup> (Zhejiang Sanmei Chemical Co., Ltd., Jinhua Zhejiang 321200, China)

**Abstract:** Epichlorohydrin is a crucial organic chemical raw material widely used in the production of epoxy resins, synthetic glycerol, and other products. Compared to the traditional propylene method, the glycerol method utilizes glycerol—a byproduct of the biodiesel industry—as its feedstock, offering significant advantages such as renewable raw materials, superior environmental friendliness, and low carbon emissions, aligning with the development trends of green chemistry. Research on process flow optimization and cost-reduction pathways can effectively reduce production energy consumption and raw material usage, improve product yield, and enhance corporate market competitiveness. This holds substantial practical significance and application value for promoting the transformation and upgrading of the chemical industry and ensuring stable supply for downstream sectors like epoxy resin.

**Keywords:** Glycerol method; Epichlorohydrin; Process flow optimization; Economic efficiency improvement

环氧氯丙烷是环氧树脂产业的主要原料, 由于高端制造业的发展, 其市场需求不断上升。其具有的价值, 并不仅是支撑环氧树脂的规模化生产, 更重要的是决定下游材料核心性能的优劣, 直接影响到新能源电池封装、电子电气绝缘部件、航空航天复合材料等高端产品的品质和稳定性。作为化工产业链的重要环节, 其自主可控是实现环氧树脂国产替代的前提, 可以降低国内高端制造业对原料的依赖程度, 保证产业链供应链的安全。环保型环氧氯丙烷工艺的迭代升级, 有利于化工行业向绿色低碳转型, 符合双碳发展目标。

### 1 甘油法生产环氧氯丙烷的基础工艺流程

甘油法生产环氧氯丙烷的主要原料为工业级甘油、盐酸和氢氧化钠, 原料预处理直接影响后续反应的效率以及产品的质量。工业级甘油中水分、甲醇、脂肪酸酯等杂质都会影响氯化反应的选择性, 还会造成设备管道堵塞或者腐蚀。在实际生产中需要对工业甘油进行脱水处理, 采用减压蒸馏工艺将甘油含水量控制在 0.5% 以下, 同时用活性炭吸附去除部分有机杂质。

#### 1.1 氯化反应阶段

氯化反应是甘油法制备环氧氯丙烷的核心步骤,

反应原理是甘油与盐酸在催化剂的作用下发生取代反应生成二氯丙醇。该反应为可逆反应, 一般在常压、温度 100℃ ~ 120℃ 下进行, 常用的催化剂为有机酸类物质。反应过程中要不断搅拌物料, 使气液固三相充分接触, 及时移除反应生成的水, 打破可逆反应平衡, 促使反应向生成二氯丙醇的方向进行。氯化反应产物主要是 1, 3-二氯丙醇和 2, 3-二氯丙醇两种异构体, 其中 1, 3-二氯丙醇是后续环化反应的理想原料, 需要通过工艺调控提高其在产物中的比例。反应结束后, 将产物静置分层, 取下层含酸废水, 得到粗二氯丙醇溶液, 进入下一环化反应环节。

#### 1.2 环化反应阶段

环化反应即二氯丙醇在碱性条件下脱去氯化氢生成环氧氯丙烷的过程, 反应原料为粗二氯丙醇溶液和氢氧化钠水溶液。该反应为强放热反应, 温度过高容易造成环氧氯丙烷开环水解生成丙二醇, 温度过低则反应速率过慢, 所以需要严格控制反应温度在 30℃ ~ 50℃ 之间。环化反应过程中要控制碱液的滴加速率, 使体系的 pH 值保持在 12 ~ 14 之间, 防止局部碱浓度过高引起副反应。反应生成的环氧氯丙烷沸

点低，可以边反应边蒸馏的方式，及时将产物从反应体系中分离出来，减少副反应的发生概率。经蒸馏得到的粗环氧氯丙烷中含水、二氯丙醇、有机杂质等，需要进一步精制提纯。

### 1.3 精制提纯环节

精制提纯的主要目的就是去除粗环氧氯丙烷中的杂质，得到符合国家标准的产品。该环节主要用精馏工艺，利用各组分沸点不同进行分离。粗环氧氯丙烷先进入脱轻组分塔，将沸点较低的水分、甲醇等杂质去除，塔顶馏出物经冷凝回收后可作为工艺废水处理，塔底物料进入环氧氯丙烷精馏塔。环氧氯丙烷精馏塔采用减压精馏操作，塔内压力控制在 0.05MPa 到 0.08MPa 之间，温度控制在 80℃ 到 90℃ 之间，塔顶馏出高纯度的环氧氯丙烷，纯度可达 99.5% 以上，满足工业应用要求。塔底重组分主要是未反应的二氯丙醇和少量聚合物，可以部分回流到氯化反应环节，实现原料回收利用。

## 2 甘油法生产环氧氯丙烷的工艺流程优化方向

### 2.1 原料预处理工艺改进

工业甘油杂质去除不彻底的问题，用膜分离技术代替传统的减压蒸馏和活性炭吸附工艺。膜分离技术有操作温度低、分离效率高、能耗低等优势，用纳滤膜处理工业甘油可以有效地截留脂肪酸酯等大分子杂质，去除部分水分，提高甘油的纯度到 99.5% 以上。对于盐酸原料，可以采用尾气氯化氢回收工艺，将生产过程中产生的含氯化氢尾气用水吸收制成盐酸，回用于氯化反应环节，实现资源循环利用，降低原料采购成本。氢氧化钠溶液的配制过程中，可以采用余热利用技术，用后续精馏环节产生的余热来加热溶解氢氧化钠，从而减少蒸汽的消耗。

### 2.2 氯化反应条件调控

氯化反应的关键在于提高 1,3-二氯丙醇的选择性，可通过新型催化剂研发、反应工艺优化来实现。传统有机酸催化剂催化效率低，可以选用离子液体作为新型催化剂，离子液体具有催化活性高、稳定性好、可循环使用等特点，可以明显提高氯化反应的选择性，使 1,3-二氯丙醇在产物中的比例提高到 90% 以上。反应温度调控上可以采取分段控温的方法，在反应初期将温度控制在 100℃ 到 105℃ 之间，促使甘油初步氯化，在中后期将温度提高到 115℃ 到 120℃ 之间，加快反应速率，缩短反应时间。

### 2.3 环化反应工艺升级

环化反应的关键在于控制反应温度和碱液滴加速度，可以采用微反应器代替传统的搅拌反应釜，微反应器具有传热效率高、反应条件可控性好的优点，

可以解决传统反应釜局部温度过高、碱浓度不均的问题。

将粗二氯丙醇溶液和氢氧化钠水溶液按照一定比例连续通入微反应器，在控制好物料流速和反应器温度的前提下，使环化反应的选择性达到 95% 以上，同时减少环氧氯丙烷的水解损失。反应产物的分离环节，可以采用反应精馏一体化工艺，将环化反应和产物蒸馏合并在一个设备里，简化工艺流程，减少设备投资和能耗。

### 2.4 精制提纯工艺优化

传统的两步精馏工艺能耗高、流程长，可以采用隔壁精馏塔技术代替传统的双塔精馏。隔壁精馏塔将脱轻组分塔和环氧氯丙烷精馏塔的功能合并在一个塔内，通过设置内部隔板来达到不同组分的高效分离，比传统工艺可以减少设备投资约 30%，降低能耗约 20% 到 25%。采用高效的填料替代传统的筛板塔盘，增大塔内气液接触面积，提高分离效率，保证产品纯度在 99.7% 以上。

## 3 甘油法生产环氧氯丙烷的经济性制约因素

### 3.1 原料成本占比过高

原料成本是决定甘油法环氧氯丙烷经济效益的主要因素，工业甘油、氢氧化钠的采购成本占总原料成本的 70% 以上。生物柴油产业波动直接影响工业甘油市场价格，生物柴油产能过剩时，甘油供应充足，价格下跌，反之甘油价格上涨，生产成本波动大。盐酸原料虽然可以通过尾气回收部分补充，但是仍然需要外购部分工业盐酸，增加原料成本。另外原料运输成本也不可忽视，工业甘油、氢氧化钠的运输需要专用设备，长途运输会增加原料采购成本。

### 3.2 能耗指标居高不下

甘油法环氧氯丙烷生产过程中，精馏环节的能耗占总能耗的 60%~70%，传统的精馏工艺用蒸汽加热，能耗高。氯化反应和环化反应过程中要保持一定的温度，需要消耗大量的蒸汽和电力。设备冷却、物料输送等辅助工序也需要消耗一定量的电能以及循环水。高能耗造成企业能源费用支出较大，在能源价格上涨的情况下，企业利润空间进一步被压缩。

### 3.3 副产物资源化利用不足

甘油法生产环氧氯丙烷过程中产生大量含氯废水和少量有机副产物，含氯废水中含有盐酸、二氯丙醇等物质，传统处理方法为中和后排放，既浪费资源，又增加环保处理成本。有机副产物主要是少量的聚合物和异构化产物，现有工艺中只有部分重组分被回收，大部分副产物被当作危废处理，需要支付高额的危废处置费用。

## 4 甘油法生产环氧氯丙烷的经济性提升路径

### 4.1 原料采购与管理优化

对于原料成本波动的问题,企业可以同生物柴油生产企业签订长期的战略合作协议,确定甘油的采购价格,从而降低由于市场价格波动所带来的风险。在协议条款中可以增加价格联动弹性机制,当市场原料价格出现大幅度波动的时候,按照约定的比例分担风险,保证合作的稳定性、可持续性。可在生物柴油产能集中区布设生产基地,缩短原料运输距离,减少运输成本,依靠当地产业集群的配套优势,减少原料仓储、中转环节的费用。

对盐酸原料,可进一步优化尾气回收工艺,采用膜分离等先进技术提高氯化氢尾气的回收纯度和利用率,减少外购盐酸的用量,降低原料采购资金占用。加强原料库存管理,使用动态库存监控系统,该系统可以与供应链上下游数据平台进行对接,根据生产需求以及市场价格的变化来精准调整库存水平,防止原料积压造成仓储成本增加或者原料短缺造成生产停滞。

### 4.2 节能降耗技术应用

在精馏环节推广使用隔壁精馏塔和高效填料技术,隔壁精馏塔利用内置隔板实现多股物料同时分离,减少塔器数量和占地面积,高效规整填料可以提高气液传质效率,降低精馏过程的蒸汽消耗。采用余热回收系统,将精馏塔塔顶的余热回收来加热氢氧化钠溶解用水或者原料甘油预热,实现能量梯级利用,还可以搭配换热机组提高热量传递效率,进一步降低锅炉运行负荷和燃料消耗。

反应环节中,使用新型保温材料对反应设备进行保温处理,选择纳米绝热材料,其保温效果是传统材料的三倍以上,可以降低热量损失。采用变频节能技术对物料输送泵、搅拌器等设备实施变频改造,设置负荷阈值自动调整运行功率,根据生产负荷动态调节能耗输出,从而达到节能的目的。优化生产工艺参数,用DCS分布式控制系统实现各个环节的精准控温、控压,减少由于工艺参数波动造成的能源浪费,提高生产过程的能源利用率。

### 4.3 副产物高值化利用

含氯废水可采用膜蒸馏技术进行处理,选用疏水微孔膜作为分离介质,在温和条件下实现水和盐酸的高效分离,将废水中盐酸分离回收,回用于氯化反应,实现废水资源化利用,整个过程不产生二次污染,符合绿色生产的发展理念。废水中的二氯丙醇可以通过萃取工艺进行回收,使用专用的高效的萃取剂,提高二氯丙醇的回收率到95%以上,从而提高原料利用率,降低主原料的消耗成本。

有机副产物中聚合物可以利用裂解工艺转化为二氯丙醇,采用催化裂解技术,降低裂解反应温度和能耗,转化后的产物能重新进入生产流程,形成原料的循环利用闭环。副产少量的氯化钠经精制提纯后,用重结晶、活性炭脱色的方法提纯到工业一级盐标准,作为工业盐出售,增加企业收入。利用副产物的高值化,不仅可以减少环保处理成本,还可以提高原料的综合利用率,增加企业的经济效益。

### 4.4 生产规模与管理增效

甘油法环氧氯丙烷生产有明显的规模效应,扩大生产规模可以降低单位产品的设备折旧和固定成本分摊。企业可以通过产能扩建实现规模化生产,采用分期扩建的方式,先对现有的生产线进行技术改造,提高设备的产能利用率,等效益稳定后再新建生产线,降低扩建过程中的投资风险。规模化生产之后,企业可以提高对上游供应商的议价能力,从而降低原料采购成本,提高市场竞争力。

加强生产过程管理,实行精细化管理,建立各个生产工序的KPI考核体系,优化生产排班,提高设备开工率,减少非计划停机时间。加强操作人员技术培训,用“师带徒+实操考核+定期复盘”的培训模式,提高员工的操作技能和设备维护能力,减少设备故障停机时间。

综上所述,甘油法工艺流程优化、经济性提升成为甘油法工业化应用关键。以生物柴油产业副产物甘油为原料,实现了生物质资源的高值化利用,缓解了传统丙烯法原料依赖化石能源、污染排放量大这一问题,促进了生物柴油与精细化工产业的协同发展。

#### 参考文献:

- [1] 朱庆波,苗永春,董顺涛,杨玉彬.甘油法环氧氯丙烷高盐废水处理方法的选择[J].化工管理,2025(15):58-60+64.
- [2] 李忠健,兰启良,吴京春.利用副产HCl及盐酸生产环氧氯丙烷[J].中国氯碱,2023,(11):25-29.
- [3] 刘丽丽,吴红忠.甘油法环氧氯丙烷生产工艺改进[J].氯碱工业,2023,59(10):21-24.
- [4] 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(04):88-91+108.
- [5] 李启帅.甘油法生产环氧氯丙烷装置稳定运行[J].中国氯碱,2021,(06):15-16.

#### 作者简介:

王京(1986-),男,汉族,浙江金华人,本科,工程师,研究方向:化工环保技术与管理。

金哲亮<sup>[通讯作者]</sup>(1992-),男,汉族,浙江金华人,本科,工程师,研究方向:化工环保技术与管理。