



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106478552 B

(45)授权公告日 2019.03.22

(21)申请号 201610852177.3

(22)申请日 2016.09.26

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106478552 A

(43)申请公布日 2017.03.08

(73)专利权人 常州大学

地址 213164 江苏省常州市武进区滆湖路1号

(72)发明人 单玉华 冯洋洋 储海霞 毛翠霞

王超 鲁墨弘 李明时

(51)Int.Cl.

C07D 303/04(2006.01)

C07D 303/08(2006.01)

C07D 301/26(2006.01)

(56)对比文件

CN 105218486 A,2016.01.06,

CN 101712661 A,2010.05.26,

CN 105153067 A,2015.12.16,

审查员 王楠

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

微波促进氯醇皂化生产环氧化合物的方法

(57)摘要

本发明属于皂化法合成环氧化合物的方法,具体地说是涉及用粉状碱(生/熟石灰或烧碱)与氯醇(一氯丙醇或二氯丙醇),在微波作用下进行脱氯化氢反应,生成相应的环氧化合物的清洁皂化方法。本发明用粉状碱(生/熟石灰或烧碱)与氯醇(一氯丙醇或二氯丙醇)进行脱氯化氢反应,减少了氯醇皂化过程工艺水的用量,并且使生成的皂化液浓度得到了极大提高,以便在较低能耗下即可实现皂化液中盐的回收和水的循环使用。本发明生产过程无含盐皂化废水的排放,达到了节能减排的目的。

1. 一种微波促进氯醇皂化生产环氧化合物的方法,其特征在于:所述方法为:在反应物预混釜(1)中,将氯醇与通过粉状碱进料螺杆泵(2)输入的粉状碱搅拌混合后,用微波辐射反应进料泵(3)输送至微波辐射反应器(4);在微波辐射场的作用下,粉体碱与氯醇发生皂化反应;皂化后的反应液进入产品精馏塔(5),塔釜采用直接蒸汽加热,环氧产品从塔顶经冷凝器(6)进入回流罐(7),部分采出得到环氧化合物;副产的盐水形成皂化液从塔釜流出,通过皂化液出料泵(8),将皂化液送入干燥塔(9),通过热气流干燥,得到固体粉状盐,蒸发出的水汽可作为热源使用,以回收能量。

2. 如权利要求1所述的微波促进氯醇皂化生产环氧化合物的方法,其特征在于:所述氯醇为一氯丙醇或二氯丙醇;进料氯醇的重量含量为70~98%,氯醇中的其他物质为水和氯化氢,其中,氯化氢的重量含量为1~15%,其余为水。

3. 如权利要求1所述的微波促进氯醇皂化生产环氧化合物的方法,其特征在于:所述粉状碱为生石灰、熟石灰、或烧碱,粉状碱的粒度为150目~600目。

4. 如权利要求1所述的微波促进氯醇皂化生产环氧化合物的方法,其特征在于:所述氯醇与粉状碱的搅拌混合过程中,控制预混釜内物料平均停留时间为20~60秒、混合温度为35~50℃。

5. 如权利要求1所述的微波促进氯醇皂化生产环氧化合物的方法,其特征在于:所述微波辐射反应器的微波频率为915MHz和2450MHz,辐射功率为4~8W/L物料;物料在微波辐射反应器中的反应温度为40~80℃,反应时间为20~60秒。

6. 如权利要求1所述的微波促进氯醇皂化生产环氧化合物的方法,其特征在于:所述产品精馏塔的顶部操作压力为-0.5~0.0大气压,相应的塔顶操作温度由相平衡确定,塔釜采取直接蒸汽加热,蒸汽用量由组分分离能量平衡决定。

7. 如权利要求1所述的微波促进氯醇皂化生产环氧化合物的方法,其特征在于:所述皂化液干燥塔的热气流温度为200~550℃,热气流为过热水蒸汽,或燃料燃烧产生的高温气流。

## 微波促进氯醇皂化生产环氧化合物的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于皂化法合成环氧化合物的方法,具体地说是涉及用粉状碱(生/熟石灰或烧碱)与氯醇(一氯丙醇或二氯丙醇),在微波作用下进行脱氯化氢反应,生成相应的环氧化合物的清洁皂化方法。

### 背景技术

[0002] 用氯醇与石灰水进行皂化反应是环氧丙烷、环氧氯丙烷等大宗化学品生产的主流生产方法。一方面是因为皂化法工艺往往成本最低,使产品具有竞争优势;另一方面是氯碱企业为了平衡氯气资源,而迫不得已大量采用皂化工艺组织生产以消耗氯气。

[0003] 皂化法具有工艺简单、成本低的优势,但皂化法会副产大量含盐、难以处理的废水。如传统的丙烯氯化法每生产一吨环氧氯丙烷产生30~40吨高含盐废水;氯醇皂化法生产一吨环氧丙烷产生约50吨含盐废水。这些废水中含盐2.5%左右,还含有氯丙醇、氯丙醚类、及氯丙烷等难降解有机含氯化合物,COD在2000~5000mg/L、B/C<0.5。

[0004] 传统的生化法不能处理这类高含盐、有机氯废水,因为当含盐高于1.5%时,就会使微生物失活。企业的一般处理方法是将高含盐废水絮凝澄清后,用其他废水或清水稀释,再生化处理、排放。这不是理想的处理方法。

[0005] 近几十年来人们一直在致力于研究耐高盐的菌株,但发现在盐浓度波动冲击下,菌胶团会发生解体,COD去除效率明显下降,甚至会出现出水COD高于进水COD,而且长时间难以恢复。所以对高含盐废水至今仍没有很好的生化处理方法。

[0006] 在环保要求越来越高、监管措施越来越严厉的情况下,企业开始采用一些更高效的方法来处理高含盐废水。如深井曝气-活性污泥-生物膜法,井深度近100米,投资大、处理效率低、成本高,而且易污染地下水。索尔维公司在CN200480034393中提出用反渗透法去除废水中的盐分。但有机物杂质存在的情况下,膜的通量会急剧下降。较有效的方法是采用多效蒸发(三效或五效蒸发),将高含盐废水浓缩结晶而脱盐。但是多效蒸发的方法存在的问题是能耗高,造成产品成本高,而影响企业整体的市场竞争力。

### 发明内容

[0007] 本发明的目的是:提供一种新的皂化方法,用粉状碱作皂化原料,使副产皂化液中盐(氯化钙或氯化钠)浓度高、易于回收,水易于循环利用,避免盐废水的排放,减少皂化过程的环境危害,达到节能减排的目的。

[0008] 本发明是通过下述技术方案实现本发明目的的:

[0009] 在反应物预混釜(1)中,将氯醇与通过粉状碱进料螺杆泵(2)输入的粉状碱混合后,用微波辐射反应进料泵(3)输送至微波辐射反应器(4)。在微波辐射场的作用下,粉状碱与氯醇发生皂化反应。皂化后的反应液进入产品精馏塔(5)。塔釜采用直接蒸汽加热,环氧产品从塔顶经冷凝器(6)进入回流罐(7),部分采出得到环氧化合物。副产的盐水形成皂化液从塔釜流出,通过皂化液出料泵(8),将皂化液送入气流干燥塔(9)。通过热气流干燥,得

到固体粉状盐,蒸发出的水汽可作为热源使用,以回收能量。实现了生产过程无含盐废水排放,达到节能减排目的。

[0010] 所述的氯醇可以是一氯丙醇,也可以是二氯丙醇。进料氯醇的重量含量为70~98%,氯醇中的其他物质为水和氯化氢,其中氯化氢的重量含量为1~15%,其余为水。

[0011] 所述的粉状碱可以是生石灰、熟石灰、或烧碱。粉状碱的粒度越细越好,可以是150目~600目粉。

[0012] 所述的氯醇与粉状碱的搅拌混合过程中,控制混合釜内物料平均停留时间为20~60秒、混合温度为35~50℃。

[0013] 所述的微波辐射反应器的微波频率是工业上常用频率915MHz(兆赫兹)和2450MHz,辐射功率为4~8W/L物料。物料在微波反应器中的反应温度为40~80℃,反应时间为20~60秒。

[0014] 所述的产品精馏塔的顶部操作压力为-0.5~0.0大气压(表压),相应的塔顶操作温度由相平衡确定。塔釜采取直接蒸汽加热,蒸汽用量由组分分离能量平衡决定。

[0015] 所述的皂化液干燥塔的热气流温度为200~550℃,可以是过热水蒸汽,也可以是燃料燃烧产生的高温气流。

[0016] 发明的有益效果:本发明选用粉状碱(生/熟石灰或烧碱)与氯醇(一氯丙醇或二氯丙醇),利用微波辐射下的微波辐射场以每秒数亿(9.15亿/秒或24.5亿/秒)的频率切换电磁场方向,迫使处于场中的偶极分子做几乎相同频率的扭动,这样高频的扭动使反应物分子瞬间获得能量,并高速碰撞而发生快速的脱氯化氢反应,大大减少了氯醇皂化过程工艺水的用量,并且使生成的皂化液浓度得到了极大提高,以便在较低能耗下即可实现皂化液中盐的回收和水的循环使用,达到了节能减排的目的。

[0017] 相对于常规皂化反应依赖对流和传导机制提供分子间反应的能量,传热、传质速率都相对较低,若选用粉状固态碱,对于强放热的皂化反应来讲,会在固态碱表面发生热量积聚,而引起微观局部表面温度急剧上升而导致大量副反应的发生,使反应的选择性下降、收率降低。另外,本发明工艺中采用螺杆泵输送固体料,并设置预混釜,克服了粉状固态碱大规模生产时物料输送与配比控制不便的问题。

## 附图说明

[0018] 图1微波促进氯醇皂化生产环氧化合物原理图

[0019] 其中,1.反应物预混釜,2.粉状碱进料螺杆泵,3.微波辐射反应进料泵,4.微波辐射反应器,5.产品精馏塔,6.塔顶冷凝器,7.塔顶回流罐,8.皂化液出料泵,9.气流干燥塔

## 具体实施方式

[0020] 本发明下面结合实施例作进一步详述:

[0021] 实施例1:

[0022] 微波促进烧碱皂化一氯丙醇生成环氧丙烷

[0023] 在预混釜(1)中,将100Kg/h一氯丙醇(来自甘油脱水所得丙二醇与氯化氢氯化,重量组成:一氯丙醇70%,氯化氢15%,水15%。),与通过螺杆泵(2)输入的57Kg/h粉体烧碱(粒度为150目)混合,控制物料混合温度为35℃、停留时间为20秒。

[0024] 随后用微波辐射反应进料泵(3)输送至微波辐射反应器(4)。微波辐射反应器的微波辐射频率为915MHz,辐射功率为8W/L物料。控制物料在微波辐射反应器中的停留时间为20秒,反应温度为40℃。

[0025] 皂化后的反应液进入共沸精馏塔(5)。塔顶操作压力为0.0大气压(表压),塔顶温度34~36℃,环氧丙烷从塔顶经冷凝器(6)进入回流罐(7),部分采出得到环氧丙烷产品42.7Kg/h(含量99.0%)。产品收率89.2%。

[0026] 副产的盐与水形成皂化液进入塔釜。塔釜通入165℃流量为16.4kg/h的直接蒸汽,塔釜操作温度为66~68℃。塔釜物料为氯化钠的悬浊液,通过皂化液出料泵(8),将130.7kg/h皂化液送入气流干燥塔(9)。通过200℃的过热水蒸气干燥,得到固体粉79.5kg/h(其中约含:90%氯化钠,10%烧碱)。蒸发出的水汽可作为热源使用,以回收能量。

[0027] 实施例2:

[0028] 微波促进生石灰皂化二氯丙醇生产环氧氯丙烷

[0029] 在预混釜(1)中,将100kg/h二氯丙醇(来自甘油与氯化氢氯化,重量组成:二氯丙醇85%,氯化氢5%,水10%),与通过螺杆泵(2)输入的38.5kg/h生石灰(氧化钙重量含量81%,粒度为400目)混合。控制物料混合温度为40℃、停留时间为40秒。

[0030] 随后用微波辐射反应进料泵(3)输送至微波辐射反应器(4)。微波辐射反应器的微波辐射频率为915MHz,辐射功率为6W/L物料。控制物料在微波辐射反应器中的停留时间为60秒,反应温度为60℃。

[0031] 皂化后的反应液进入共沸精馏塔(5)。塔顶操作压力为-0.5大气压(表压),塔顶温度77~80℃,环氧氯丙烷从塔顶经冷凝器(6)进入回流罐(7),部分采出得到环氧氯丙烷58.7kg/h(其中含环氧氯丙烷96%,含水4%)。产品收率92.5%。

[0032] 副产的盐与水形成皂化液进入塔釜。塔釜通入165℃流量为28.9kg/h的直接蒸汽,塔釜操作温度为96~98℃。塔釜物料通过皂化液出料泵(8),将108.7kg/h皂化液送入气流干燥塔(9)。通过350℃的甲烷燃烧气流干燥,得到固体粉60.5kg/h(其中约含:73.7%氯化钙)。蒸发出的水汽可作为热源使用,以回收能量。

[0033] 实施例3:

[0034] 微波促进熟石灰皂化二氯丙醇生产环氧氯丙烷

[0035] 在预混釜(1)中,将100kg/h二氯丙醇(来自甘油与氯化氢氯化,重量组成:二氯丙醇98%,氯化氢1%,水1%)与通过螺杆泵(2)输入的42kg/h熟石灰(氢氧化钙含量90%,粒度为600目)混合。物料在混合釜中停留时间为60秒,混合温度为50℃。

[0036] 随后用微波辐射反应进料泵(3)输送至微波辐射反应器(4)。微波辐射反应器的微波辐射频率为2450MHz,辐射功率为4W/L物料。控制物料在微波辐射反应器中的停留时间为40秒,反应温度为80℃。

[0037] 皂化后的反应液进入共沸精馏塔(5)。塔顶操作压力为-0.25大气压(表压),塔顶温度83~85℃,环氧氯丙烷从塔顶经冷凝器(6)进入回流罐(7),部分采出得到环氧氯丙烷68.5kg/h(其中含环氧氯丙烷96%,含水4%)。产品收率93.5%。

[0038] 副产的盐与水形成皂化液进入塔釜。塔釜通入165℃流量为41.8kg/h的直接蒸汽,塔釜操作温度为110~112℃。塔釜物料通过皂化液出料泵(8),将115.3kg/h皂化液送入气流干燥塔(9)。通过500℃的甲烷燃烧气流干燥,得到固体粉56.7kg/h(其中约含:77%氯化

钙)。蒸发出的水汽可作为热源使用,以回收能量。

[0039] 对比实施例1:

[0040] 熟石灰皂化二氯丙醇生产环氧氯丙烷

[0041] 在预混釜中,将100kg/h二氯丙醇(来自甘油与氯化氢氯化,重量组成:二氯丙醇98%,氯化氢1%,水1%)与42kg/h熟石灰(氢氧化钙含量90%,粒度为600目)混合后进入静态混合器混合,控制物料在静态混合器中停留时间为60秒,混合温度为50℃。

[0042] 从静态混合器流出的物料进入共沸精馏塔(即皂化塔)。塔顶操作压力为-0.25大气压(表压),塔顶温度83~85℃,环氧氯丙烷从塔顶经冷凝器进入回流罐,部分采出得到环氧氯丙烷55.1kg/h(其中含环氧氯丙烷96%,含水4%)。产品收率75.3%。

[0043] 副产的盐与水形成皂化液进入塔釜。塔釜通入165℃流量为38.8kg/h的直接蒸汽,塔釜操作温度为110~112℃。塔釜物料通过皂化液出料泵,将125.7kg/h皂化液送入气流干燥塔。通过500℃的甲烷燃烧气流干燥,得到固体粉56.7kg/h(其中约含:76%氯化钙)。蒸发出的水汽可作为热源使用,以回收能量。

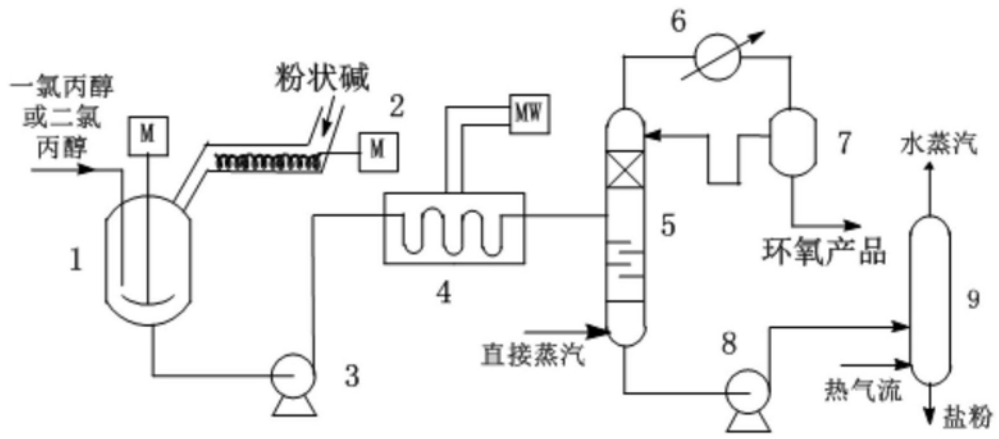


图1