

# $\beta$ -甲基环氧氯丙烷合成研究进展

陈晓昀 米镇涛 王 莅  
(天津大学化工学院, 天津 300072)

**摘要:**介绍了合成  $\beta$ -甲基环氧氯丙烷( $\beta$ -MEP)的间接法和直接法工艺。氯醇法间接工艺是生产  $\beta$ -MEP 的工业化方法,而各种直接法尚处于实验室研究阶段。目前已知的各种直接合成法所使用的氧化剂主要是氧气、烷基过氧化物和过氧化氢,且都在一定催化剂的催化下进行。其中,钛硅催化剂 TS-1 催化过氧化氢与  $\beta$ -甲基氯丙烯合成  $\beta$ -MEP 是一种很有开发潜力的清洁工艺,提高反应速率、降低生产成本或进行过氧化氢与  $\beta$ -MEP 生产过程集成将是今后的研究方向。

**关键词:**  $\beta$ -甲基环氧氯丙烷;  $\beta$ -甲基氯丙烯; 环氧化; 过氧化氢; TS-1 催化剂

中图分类号: TQ223.26

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2003)06-0021-03

## Research progress in synthesis of $\beta$ -methylepichlorohydrin

CHEN Xiao-yun, MI Zhen-tao, WANG Li

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract:** Both direct and indirect methods of synthesizing  $\beta$ -methylepichlorohydrin are introduced. As an indirect synthetic way, the traditional chlorohydrin process has been industrialized worldwide. However, all the direct ways invented are still under experiment in the laboratory. In addition, all the available direct synthetic methods are through catalytic process, using oxygen, alkyl hydroperoxide or hydrogen peroxide as the oxidant. The most perspective one among those direct methods is the epoxidation of  $\beta$ -methylallylchloride with hydrogen peroxide, using TS-1 as the catalyst. As far as such method is concerned, its future development will focus on increasing the reaction rate, lowering the cost of production and the integration of the two processes, which refers to the epoxidation process and the process of manufacturing hydrogen peroxide.

**Key words:**  $\beta$ -methylepichlorohydrin;  $\beta$ -methylallylchloride; epoxidation; hydrogen peroxide; TS-1 catalyst

以异丁烯为原料,经氯化、环氧化合成的  $\beta$ -甲基环氧氯丙烷( $\beta$ -MEP)是一种多官能团化合物,在工业上主要用于生产新型环氧树脂及其稀释剂,合成  $\beta$ -甲基甘油、冠醚叔醇、热记录材料稳定剂等<sup>[1-2]</sup>。目前主要用来代替环氧氯丙烷合成环氧树脂。

目前,  $\beta$ -MEP 的合成方法可概括为直接合成法和间接合成法两类,其中间接合成法主要是指氯醇法。目前氯醇法是生产  $\beta$ -MEP 的主要方法,而且也是目前惟一实现工业化的方法。但是氯醇法所引起的严重环境问题,以及因流程较复杂所带来的副产物多、分离困难、产率较低等问题,都促使人们纷纷转向由  $\beta$ -甲基氯丙烯直接环氧化合成  $\beta$ -MEP 的绿色工艺的研究。

## 1 氯醇法

该方法最早是大日本油墨化学公司于 1968 年研究成功。作为一种合成  $\beta$ -MEP 的间接方法,其反应过程主要由 2 步组成。首先,  $\beta$ -甲基氯丙烯次氯酸化生成 1,3-二氯异丙醇,然后加碱如  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  合成  $\beta$ -MEP。该方法存在的突出问题在于,生成  $\beta$ -MEP 的同时产生大量含  $\text{CaCl}_2$  的废水,由此所引发的环境问题极大地威胁该方法的生存和进一步发展。而在氯醇法第 2 步反应过程中,如果使用  $\text{NaOH}$  替代  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,并将反应生成的  $\text{NaCl}$  废水进行电解,电解生成的  $\text{NaOH}$  和  $\text{Cl}_2$  可再次用于反应过程。采用上述方法进行改进后的氯醇法在一定程度上可

收稿日期: 2003-02-15; 修回日期: 2003-04-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20106011)

作者简介: 陈晓昀(1979-),女,硕士生;米镇涛(1941-),男,教授,博导,研究方向为绿色化学工艺和化工新材料的合成,通讯联系人, 022-27402604, zhtmi@tju.edu.cn。

以解决废水处理和循环利用问题。但是目前尚未看到有关这一改进研究的相关报道,不过此种改进已经应用于氯醇法合成环氧氯丙烷过程。

此外,不少研究者针对氯醇法的其他方面的改进进行了研究,其中一些成果已应用于实际生产。王燕平等<sup>[3]</sup>用 HgO 作催化剂,催化  $\beta$ -甲基氯丙烯与 Cl<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 直接反应生成异丁烯二氯甘醇,即利用 Cl<sub>2</sub> 与 H<sub>2</sub>O 原位合成次氯酸,代替了原来氯醇法中  $\beta$ -甲基氯丙烯次氯酸化合成异丁烯二氯甘醇步骤中需要加入的次氯酸。这样不仅可以减少次氯酸的合成与浓缩所需装置,降低了氯醇法的设备和操作费用;而且次氯酸的强腐蚀性对输送管线和容器的要求较高,故改进后的工艺还可省去这方面的投资。据报道,应用该改进方法合成的  $\beta$ -MEP 已成功用于新型多官能度环氧树脂的生产。

## 2 直接合成法

目前,已开发出的各种由  $\beta$ -甲基氯丙烯直接合成  $\beta$ -MEP 的方法大多尚处于研究阶段。归纳起来,这些方法所使用的氧化剂主要有 2 类,即氧气和过氧化物,其中过氧化物包括烷基过氧化物和过氧化氢。

### 2.1 以氧气为氧化剂

氧气是一种廉价易得的氧化剂,使用氧气为氧化剂可大大降低生产成本。与氯醇法相比,直接以氧气为氧化剂将  $\beta$ -甲基氯丙烯环氧化合成  $\beta$ -MEP 的直接合成法具有简化反应流程,不副产大量含 CaCl<sub>2</sub> 废水等优点。但是从研究水平来看,这方面的研究还处于探索阶段,存在不少问题。

前苏联科学家 Sh. K. Kyazimov 等<sup>[4]</sup>以硝酸银为催化剂,以二甲基邻苯二甲酸酯为溶剂,150~160℃ 条件下,在自行设计的竖式玻璃反应器中成功实现了由氯丙烯和甲代烯丙基氯环氧化合成相应环氧氯丙烷的反应。结果表明,氯烯烃的转化率仅有 11% 左右,而环氧化物的选择性也只有 50%~60%。此法反应效果较差,流程较为复杂。另外,其所使用的硝酸银催化剂不仅价格昂贵,且回收较为困难。鉴于此法存在上述缺陷,故一直未见有关此法的深入研究及工业化的报道。

Nissan Chem Ind 公司<sup>[5]</sup>用 Li<sub>9</sub>H<sub>9</sub>[Li<sub>4</sub>V<sub>12</sub>B<sub>32</sub>O<sub>84</sub>]·15H<sub>2</sub>O 为催化剂催化 O<sub>2</sub> 或空气与  $\beta$ -甲基氯丙烯反应,成功合成出了  $\beta$ -MEP。该方法的反应体系较为复杂,除了反应物  $\beta$ -甲基氯丙烯和催化剂外,还加入了异丁醛肟、乙腈和甲醇。从反应效果看, $\beta$ -甲

基氯丙烯的转化率可达 96.7%,产物选择性可达 84.4%。目前,该技术尚处于初始研究阶段,进一步的相关报道还未见到。

### 2.2 以过氧化物为氧化剂

#### 2.2.1 烷基过氧化物

Mitsui Toatsu Chemicals 公司<sup>[6]</sup>使用其自行合成的钛硅催化剂,在较为温和的条件(0~250℃)下,以烷基过氧化物(如过氧化乙苯、过氧化异丙苯、叔丁基过氧化物和环己基过氧化物等)为氧化剂实现了由氯丙烯和  $\beta$ -甲基氯丙烯环氧化合成相应的环氧化物的反应过程。从文献报道来看,该方法可以达到较高的收率和转化率。尽管其研究主要集中于催化剂的合成和该催化剂应用于氯丙烯环氧化合成环氧氯丙烷反应过程的性能,但也对该催化剂应用于  $\beta$ -甲基氯丙烯环氧化合成  $\beta$ -MEP 的性能进行了初步探索,结果表明  $\beta$ -甲基氯丙烯的转化率和产物收率可分别为 94% 和 80%。

此外,Mitsui Toatsu Chemicals 公司<sup>[7]</sup>还发现在反应体系中加入碱土金属化合物(如碱土金属的氧化物、过氧化物、碳酸盐和有机酸盐等)可以改善反应的效果,具体体现在反应选择性的提高和催化剂使用寿命的延长。所使用的催化剂经过甲氧基化处理后,产物的收率将提高,使用前在不同加热温度下干燥 2 h,则催化剂上单位面积 SiOH 基团的数量随加热温度升高而减少,而催化剂上氯烯烃的吸附量也相应减小,因此反应转化率和产品收率都随催化剂加热温度的升高而降低<sup>[8]</sup>。

该方法除了具有反应条件温和、反应速率高、产品选择性和收率高、催化剂经再生后可重复使用等优点外,工业上应用该法合成环氧丙烷的成功也为该法合成  $\beta$ -MEP 的工业推广提供了值得借鉴的经验。但是,目前这一技术仍处于实验室研究阶段,而且由于存在联产品问题,故该法的工业前景还有待进一步的技术经济分析。

#### 2.2.2 过氧化氢

利用 Carlo Venturello 等<sup>[9]</sup>开发的一种新的均相催化剂 [(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>3</sub>NCH<sub>3</sub>]<sub>3</sub>{PO<sub>4</sub>[W(O)(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>}<sub>3</sub>,可以高效催化烯烃和过氧化氢进行环氧化反应生成相应的环氧化物, $\beta$ -MEP 的选择性可达 85%。但由于该种催化剂价格昂贵,且反应后分离困难,故尚未见使用该催化剂合成  $\beta$ -MEP 的进一步研究的报道。

钛硅催化剂 TS-1 催化烯烃环氧化具有反应条件温和、反应速率高、产品的选择性和收率高、催化剂可重复使用等优点,其研究日益深入。TS-1 催化

过氧化氢与 $\beta$ -甲基氯丙烯合成 $\beta$ -MEP是目前合成 $\beta$ -MEP诸多方法中最具开发潜力的途径之一。目前该技术的研究工作仍限于实验室研究阶段,还缺乏面向工业应用的研究。此外,所使用的溶剂包括低级醇类(如甲醇)、乙腈等。同时,有关研究成果表明,该反应也可在无溶剂的条件下进行。

Asim Bhaumik 等<sup>[10]</sup>对具有相似结构的不饱和烯醇和氯代烯烃在 TS-1 和 VS-1 催化剂上的环氧化反应进行了比较,指出由于烯醇中的氧原子比氯代烯烃中氯原子具有更强的吸电子能力,导致在相同反应条件下烯醇的环氧化反应速度比相应的氯代烯烃的要慢。在 60℃ 下,以乙腈为溶剂,反应 8 h 后, $\beta$ -甲基氯丙烯的转化率为 63.0%,环氧化物的选择性可达 90%。值得注意的是,目前普遍认为 TS-1 催化各类不饱和烃类环氧化的最佳溶剂是各类低级醇(如甲醇等),但 Asim Bhaumik 等的实验结果表明,对于 TS-1 催化 $\beta$ -甲基氯丙烯环氧化过程而言,乙腈也可成为较为理想的溶剂。

Tomoyuki Kitano 等<sup>[11]</sup>在 TS-1 催化 $\beta$ -甲基氯丙烯环氧化过程的反应介质中引入超声强化技术。结果表明,其他条件相同的情况下,不使用超声强化手段,反应 4 h 后过氧化氢转化率和产物选择性分别为 97% 和 65.7%,而在超声强化下,反应 2 h 后过氧化氢转化率就可达 97%,产物选择性则可提高至 81%。他们认为,用特定的离子掩蔽 TS-1 催化剂上的酸性位可以抑制反应生成的 $\beta$ -MEP 水解成二醇,从而提高反应的选择性。此外,还考察了经灼烧和溶剂洗涤再生后的 TS-1 的催化性能,结果表明,在 500℃ 的空气中灼烧后催化剂的活性难以达到新鲜催化剂的活性水平,只有在高于 550℃ 的温度下灼烧再生后的催化剂才能达到较为理想的催化活性。且催化剂经过多次灼烧再生后,其反应活性将依次递减 1%。而在超声波作用的条件下,用有机溶剂(如甲醇)洗涤失活催化剂也可获得很好的再生效果。最为引人注目的是,他们提出并成功地实现了无溶剂条件下 TS-1 催化 $\beta$ -甲基氯丙烯合成 $\beta$ -MEP 的反应过程,并指出未来的研究可以向不使用溶剂条件下合成 $\beta$ -MEP 领域扩展。

### 3 其他方法

除上述合成方法以外,前苏联科学家在 20 世纪 80 年代开发了一种名为“共氧化法”的合成 $\beta$ -MEP 的方法。由于有关该法的报道极少,故具体的合成方法尚不清楚。前苏联科学家 Kyazimov Sh K 等<sup>[12]</sup>

指出,虽然 $\beta$ -甲基氯丙烯和乙醛共氧化反应可得到 $\beta$ -MEP,但是由于乙醛氧化生成乙酸,而乙酸会与 $\beta$ -MEP 反应,故即使 $\beta$ -甲基氯丙烯的转化率很高,其生成的环氧化物的选择性仍较低。而这也可能是导致该方法用于合成 $\beta$ -MEP 所存在的自身局限,故未见进一步工业化的报道。

### 4 结语

综上所述,目前合成 $\beta$ -MEP 的各种方法中,仅有氯醇法实现了工业化,而其他方法都还处于实验室研究阶段。在处于开发阶段的各种方法中,TS-1 催化过氧化氢与 $\beta$ -甲基氯丙烯合成 $\beta$ -MEP 是最具开发潜力的途径之一。作为一种洁净的生产工艺,该方法具有选择性高、反应条件温和、过程无污染等优点,而有关无溶剂反应的深入研究则有可能从根本上使该生产工艺的技术性能指标更加符合绿色化工的要求。当然,该方法仍存在一些亟待深入研究的问题,如:采用高效经济的措施进一步提高反应速率;进一步降低 TS-1 催化剂成本,提高分离回收利用率;降低过氧化氢的生产成本,或进行过氧化氢与产品生产过程的集成以实现过氧化氢的原位氧化。上述问题的解决将最终使 $\beta$ -MEP 的清洁生产成为现实。

### 参考文献

- [1] 张旭之,马润宇,王松汉,等.碳四碳五烯烃工学[M].北京:化学工业出版社,1998.
- [2] 梅允福.[J].吉林石油化工,1986,(4):45-48.
- [3] 王燕平,高红核,吴毅为,等.[J].首都师范大学学报(自然科学版),1999,20(4):40-43.
- [4] Sh K Kyazimov, Rzaeva A S, Ponomareva G Z, et al. [J]. Otkrytiya, I-zobret, Prom Obraztsy, Tovarnye Znaki, 1977, 54 (45): 91-92.
- [5] Nissan Chem Ind Ltd. Manufacture of epoxy compounds from allyl chloride compounds[P]. JP 2001-342184, 2001-12-11.
- [6] Mitsui Toatsu Chemicals Inc. Method for preparing epichlorohydrins [P]. EP 0287347, 1988-10-19.
- [7] Mitsui Toatsu Chemicals Inc. Preparation of Epichlorohydrins by Catalytic Epoxidation of Allyl Chlorides with Cumene Hydroperoxide [P]. JP 63-044573, 1988-02-25
- [8] Mitsui Toatsu Chemicals Inc. Method of preparing epichlorohydrins [P]. EP 368656, 1990-05-16.
- [9] Venturrello Carlo, D' Aloisio Rino. [J]. J Org Chem, 1988, 53(7): 1533-1557.
- [10] Bhaumik Asim, Kumar Rajiv, Ratnasamy Paul. [J]. Stud Surf Sci Catal, 1994, 84: 1883-1888.
- [11] Kitano Tomoyuki, Kikuzono Yasuo. [J]. Stud Surf Sci Catal, 1998, 121: 355-358.
- [12] Sh K Kyazimov, Rzaeva A S, Ponomareva G Z, et al. [J]. Azerb Khim Zh, 1988, (2): 44-47. ■