

# 胶束催化合成环氧丙烷的清洁生产技术

张腾云 钟理

(华南理工大学化工学院, 广东 广州 510640)

**摘要:**介绍了国外在环氧丙烷清洁生产技术领域的新研究进展,环氧丙烷胶束催化氧化技术,包括胶束催化的机理、胶束催化体系设计以及工艺开发。胶束催化体系更适合于设计原位分离反应工艺,以表面活性剂、催化剂、助催化剂为主的胶束催化体系设计是胶束催化技术的关键。指出开发清洁经济的环氧丙烷生产是环氧丙烷工业持续发展的关键,建议加强环氧丙烷胶束催化技术的研究及相关工艺开发。

**关键词:**环氧丙烷;胶束催化;清洁生产技术

**中图分类号:**TQ223.26

**文献标识码:**A

**文章编号:**0253-4320(2004)02-0056-03

## New clean technology by micellar catalysis for synthesis of propylene oxide

ZHANG Teng-yun, ZHONG Li

(College of Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** The oxidation technology with micellar catalysis for epoxidation of propylene, a new development in propylene oxide (PO) industry abroad, including the principle of micellar catalysis, the design of micellar catalysis system and its process developing, were introduced. Such micellar system is more appropriate to design an in-situ separation-reaction process with ultra-filtration. The key factors, such as surfactants, catalysts and cocatalysts, which mainly constitute the micellar system, were pointed out. An economical and clean production technology is a key to the sustainable development of PO industry, and more importance should be attached to the micellar catalysis and its process developing.

**Key words:** propylene oxide; micellar catalysis; clean production technology

环氧丙烷(PO)是全球产量最大的 50 种化学品之一<sup>[1-2]</sup>。传统的工业生产方法——氯醇法和 Halco 间接氧化法由于环境污染或由于联产大量副产物受市场制约,阻碍了 PO 工业的进一步发展。特别是氯醇法因污染严重将最终被关闭,而我国目前的 PO 生产技术全部采用的是氯醇法<sup>[3]</sup>。开发清洁经济的 PO 生产技术是 PO 工业持续发展的关键,也是 PO 生产技术研究的热点。

尽管人们探讨了各种 PO 清洁生产技术,如生物催化氧化技术、光催化氧化技术、电化学技术,但由于转化率和选择性都比较低,离工业化还有一定距离。最符合清洁生产要求和原子经济性的直接 O<sub>2</sub> 气相氧化技术,距工业化还相当遥远<sup>[4]</sup>。以过氧化氢为氧源的钛硅分子筛 TS-1 催化体系具有较高的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 转化率(90% 以上)和 PO 选择性(大于 92%)<sup>[5]</sup>,显示出一定的工业应用前景,但该技术还

存在一些亟待解决的问题:如液相 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 技术使用有毒有机溶剂如甲醇等;TS-1 催化剂合成成本高;非均相催化剂在溶液中存在贵金属渗漏问题<sup>[6]</sup>,不仅造成经济损失,而且导致分离难题;原位 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 技术目前还未有大的突破。因此该技术仍处于中试阶段。虽然新一代的 PO 清洁生产技术还未有工业化,但传统的 PO 生产工艺必将为之取代。要开发清洁经济的 PO 氧化生产工艺,必须改变化学氧化技术的传统观念,发展氧化技术的新理论,采用清洁的氧化试剂和绿色替代溶剂<sup>[7]</sup>。为此笔者介绍国外在 PO 清洁生产技术领域的最新进展——胶束催化氧化技术,以便对 PO 清洁生产技术提供一条新思路。

## 1 胶束催化机理及动力学模型

胶束催化的最大特点就是表面活性剂能在水相中为不溶于水的有机物和催化剂提供一个疏水的微

收稿日期:2003-10-14;修回日期:2003-12-08

基金项目:广东省自然科学基金(31424)资助项目

作者简介:张腾云(1967-),男,博士生;钟理(1956-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事环境工程与化学工艺方面研究,通讯联系人,020-38764007,celzhong@scut.edu.cn。

环境,使许多原本在有机溶剂中才能进行的化学反应能在水相中进行,从而避免了有毒有机溶剂的使用,为绿色化学清洁生产提供了一条新途径。胶束催化被许多专家学者列为21世纪新型催化技术研究的前沿之一<sup>[8-9]</sup>。胶束催化在有机合成中已有广泛研究,胶束催化末端烯烃环氧化反应已取得较好的实验效果<sup>[10]</sup>。

胶束是指双亲性表面活性剂分子在水溶液中形成的亲水基向外、疏水基向里的缔合体。胶束促进或抑制化学反应的作用,称为胶束催化。1913年McBain在伦敦皇家学会会议演讲中首先提出表面活性剂分子在水溶液中会自发形成聚集体即胶束的概念<sup>[11]</sup>,后经Hartley等进一步研究发展,使胶束溶液成为影响广泛的研究课题。1959年Duynstee等首先发现了胶束催化效应<sup>[12]</sup>,即OH<sup>-</sup>和取代的三甲苯基阳离子的反应在阳离子表面活性剂胶束体系中被加速,在阴离子表面活性剂胶束体系中被减速,从而引发了人们对胶束催化的极大兴趣。

胶束催化的主要机理是催化逼近理论(catalysis by approximation or deapproximation),主要通过疏水相互作用和静电作用使反应物向胶束相浓集,从而使反应物之间、反应物和催化基团之间更加接近。对负催化效应来说,则是通过对反应底物的排斥作用实现的。胶束微环境能稳定反应物的过渡态,影响反应活性,改变反应历程。关于胶束催化机理还有待深入研究。例如,争论之一就是水分子渗入胶束烃链内层的程度,另一争论热点就是苯在十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和十二烷基硫酸钠(SDS)溶液中的分布。

目前胶束催化的动力学模型主要有:假相分离(PP)模型、假相离子交换(PIE)模型、质量作用(MA)模型、泊松-玻尔兹曼(PBE)方程等。其中用得较多的是PP模型,该模型认为水和胶束是分离的两相,单分子表面活性剂在水相和胶束相之间形成动态平衡。该模型可解释中性或离子胶束中大量的反应动力学数据,但却无法解释离子胶束存在下的双分子反应的动力学实验数据。MA模型、PIE模型、PBE方程也都有各自的局限性。所以胶束催化动力学模型还有待进一步发展。

## 2 环氧丙烷胶束催化体系及反应机理

胶束催化合成PO是一种新技术,除国外有少数报道外,国内还未见研究报道。同TS-1催化体系的过氧化氢液相氧化技术类似,PO胶束催化体系

也以公认的绿色氧化试剂双氧水为氧化剂。不同的是胶束催化采用的是均相催化剂,使用廉价无毒的水而不是有机溶剂作反应介质。由于水并不是大多数有机溶剂的良溶剂,必须设计适宜的表面活性剂系统,并进行优化处理为催化剂及其他非水溶性物质提供可增溶的非极性环境。PO胶束催化体系不仅要选择合适的催化剂,还要选择合适的表面活性剂甚至包括表面活性剂的复配以及助催化剂和增溶助剂等。因此设计恰当的胶束催化体系是胶束催化技术成败的关键。Schiff碱(通常被称之为salen)、过渡金属的卟啉络合物及近年来报道的新型手性酮化合物等都是非官能化烯烃常见的环氧化催化剂<sup>[13]</sup>。胶束催化同酶催化有相似之处<sup>[12,14]</sup>,由于金属卟啉的超分子结构具有类似细胞色素P450的仿生催化活性,因而更多地用作烯烃选择性环氧化反应的胶束催化剂<sup>[10,15]</sup>。

van den Broeke等<sup>[16]</sup>研究了salen-Mn、Mn(TPP)Cl[5,10,15,20-四苯基卟啉氯化锰]、Mn(TDCPP)Cl[5,10,15,20-四(2,6-二氯苯基)卟啉氯化锰]及MTO-bp等4种催化剂和Triton X-100、Pluronic P84、SDS、Brij35等4种表面活性剂组合的以咪唑为助催化剂的PO胶束催化氧化系统,以Mn(TDCPP)Cl-Triton X-100胶束催化体系效果最佳,而且研究发现该胶束催化体系对丙烯和正辛烯具有同样的催化反应活性。为便于研究,以正辛烯作胶束催化反应模型,取得了环氧化选择性达到96%,原料转化率40%左右的较好结果,但未报道以H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>计的转化率,也未对表面活性剂复配及助催化剂等作深入研究。若丙烯转化率达40%,PO选择性达96%,则具有很好的应用前景。

van den Broeke等<sup>[16]</sup>根据相分离理论,认为丙烯环氧化的胶束催化反应模型为:首先,表面活性剂在水溶液中形成胶束,并将不溶于水的催化剂包裹在胶束的疏水中心;丙烯通过鼓泡从气相进入含有胶束催化剂的水溶液中,并从水相扩散到胶束相,然后同扩散到胶束相的过氧化氢通过胶束催化剂反应生成PO和水,并在疏水作用下排斥到水相。

Heijnen等<sup>[17]</sup>认为,PO胶束催化反应机理如图2所示。在丙烯环氧化的催化过程中,还原态的金属卟啉在助催化剂咪唑的作用下,与H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>作用转化成氧化态金属卟啉,然后将丙烯氧化成PO并恢复到还原态的金属卟啉。他们认为咪唑参与了金属卟啉氧化态的形成过程,起着碱性配体的作用,同时还对卟啉大环起着轴支撑作用。

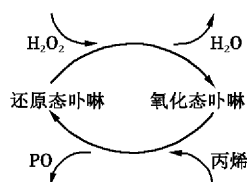


图 2 丙烯环氧化的胶束催化机理

上述反应模型与机理虽能较好地解释 Mn(TD-CPP)Cl—Triton X-100 催化体系中的 PO 胶束催化合成过程,但对胶束催化体系的研究面比较窄,能否设计更好的合成 PO 的胶束催化体系还需进一步探讨。对其反应模型与机理也需再加确认,尤其是应对催化剂、胶束、反应物之间的作用关系进行深入的研究。

### 3 环氧丙烷胶束催化反应工艺

反应与分离是化学工程学科的两大分支,开发原位分离反应器技术,能显著提高反应的转化率和选择性,具有重要的工业应用价值。胶束催化特别适于这一目的<sup>[18]</sup>。在胶束溶液中使用超滤膜能很容易实现催化剂和产品的分离,同时可使反应与分离结合在一起,设计一条稳态的工艺流程。胶束催化系统使用超滤膜回收可溶解的均相催化剂,同采用传统过滤方法将均相催化剂负载于固体载体上的非均相催化系统相比,不再受质量传递的限制。卟啉胶束催化剂的粒径一般在 5 nm 左右,选择 3 nm 左右的超滤膜,就可完全截留包裹催化剂的胶束,又能让 1~2 nm 的反应混合物顺利渗透。

Heijnen 等<sup>[17]</sup>使用超滤膜设计了 PO 胶束催化反应工艺。其原理是过氧化氢和丙烯以气相进入膜分离反应器,反应在常温常压下进行,产品混合物是 PO、H<sub>2</sub>O、未反应的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和丙烯,经超滤渗透后蒸馏分离。分离的丙烯和浓缩的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 水溶液可循环使用。反应分离同时进行,故可连续操作。产品混合物各物质沸点差别较大,经简单蒸馏即可分离。他们还估算了生产能力 15 万 t/a 的 PO 装置,大概需要 10 m<sup>3</sup> 左右的反应器。

### 4 结语

PO 胶束催化生产技术具有其独特的优点<sup>[19]</sup>:  
①发展了水相胶束催化氧化技术新观念;  
②以水代替有机溶剂,实现了反应溶剂绿色化,更符合绿色化学清洁生产意义;  
③由于胶束强化的超滤作用,可

采用原位分离反应技术,反应与分离同时进行,不仅具有较高的选择性,而且工艺简单易于操作,具有一定的经济竞争性;  
④催化剂与产品易于分离、回收;  
⑤采用均相催化技术,克服了非均相催化的许多弱点。

胶束催化技术为 PO 工业的持续发展开辟了一条新途径。然而胶束催化机理需进一步探讨,在助催化剂、表面活性剂、催化剂为主的胶束催化体系的设计上还需展开深入研究,在胶束催化原位分离反应工艺开发上也有许多工作要做。

### 参考文献

- [1] Metzger J O, Eissen M, Schmidt E, *et al.* [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41(3): 414 - 436.
- [2] 吕咏梅. [J]. *中国石油和化工*, 2002, (8): 26 - 27.
- [3] 孙可华, 张美麟, 孟秀云. [J]. *现代化工*, 2003, 23(2): 50 - 53.
- [4] 王新宏, 刘晓晖, 卢冠忠. [J]. *工业催化*, 2002, 10(4): 32 - 39.
- [5] 郭洪臣, 刘娜, 陈黎行, 等. [J]. *化工进展*, 2003, 22(1): 34 - 38.
- [6] Tsang S C, Yu K M K, Steele A M, *et al.* [J]. *Catal Today*, 2003, 81(4): 573 - 581.
- [7] Gabriele C, Cortes C V, Siglinda P, *et al.* [J]. *Catal Today*, 2000, 61(1 - 4): 1.
- [8] 孙锦宜, 林西平. *环保催化材料与应用* [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [9] 邝生鲁. *现代精细化工: 高新技术与产品合成工艺* [M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1997.
- [10] Monti D, Tagliatesta P, Mancini G, *et al.* [J]. *Angew Chem Int Ed*, 1998, 37(8): 1131 - 1133.
- [11] Otto S, Engberts J B F N, Kwark J C T. [J]. *J Am Chem Soc*, 1998, 120(37): 9517 - 9525.
- [12] 曾宪诚, 李启麟, 王茜, 等. [J]. *化学研究与应用*, 1996, 8(1): 7 - 13.
- [13] 张生勇, 郭建权. *不对称催化反应* [M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [14] 胡启山. [J]. *川东学刊*, 1996, 6(2): 67 - 68.
- [15] Monti D, Pastorini A, Mancini G, *et al.* [J]. *J Mol Catal A: Chemical*, 2002, 179(1 - 2): 125 - 131.
- [16] van den Broeke L J P, de Bruijn V G, Heijnen J H M, *et al.* [J]. *Int Eng Chem Res*, 2001, 40(23): 5240 - 5245.
- [17] Heijnen J H M, de Bruijn V G, van den Broeke L J P, *et al.* [J]. *Chem Eng Proc*, 2003, 42(3): 223 - 230.
- [18] Rathman J F. [J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 1996, 1: 514.
- [19] Heijnen J H M, de Bruijn V G, van den Broeke L J P, *et al.* [J]. *ACS Symposium Series*, 2002, 819(14): 191 - 207. ■