研究论文

环氧丙烷合成工艺的改进

曹引梅，杨毅恒，张双泉，郑晓林，宋国强
（江苏工业学院化学工程系，江苏 常州 213016）

摘要：采用分子氧/乙醛/过渡金属盐催化剂体系氧化丙烯合成环氧丙烷，此方法与传统方法相比，产生的过氧化物浓度始终保持在一极低的水平，具有安全、简便、高效的特点．通过对影响此反应的过渡金属盐催化剂种类、用量以及反应物配比等主要因素的考察，发现在以镍盐为催化剂，乙醛与丙烯投料比为 1∶1，70℃等条件下反应 90 min，氧化产物环氧丙烷的收率最高可达约 90%．

关键词：分子氧；乙醛；丙烯；环氧丙烷；氧化反应
中图分类号：O 621.25 **文献标识码**：A **文章编号**：0438－1157（2006）03－0700－05

New process of synthesis of propylene oxide

CAO Yinmei, YANG Yiheng, ZHANG Shuangquan, ZHENG Xiaolin, SONG Guoqiang
(*Department of Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou* 213016, *Jiangsu, China*)

Abstract: Propylene oxide was synthesized by oxidizing propylene catalyzed by transition metal salts with molecular oxygen in the presence of acet aldehyde under mild condition. This method was safer for the peroxide concentration was maintained at an extremely low level and was convenient and of high yield, as compared with the traditional oxidation methods. The influence of several factors on the reaction was investigated such as the type of catalyst, the ratio of reactants, *etc*. It was found that when using nickel salt as the catalyst, setting the ratio of acetaldehyde and propylene as 1∶1, reacting 90 min under 70℃, the yield of propylene oxide might reach about 90%.

Key words: molecular oxygen; acetaldehyde; propylene; propylene oxide; oxidation

引 言

环氧丙烷是重要的有机化工原料，应用极其广泛．以其为原料不仅可以生产聚氨酯用聚醚树脂，而且可以生产聚氨酯弹性体及用途广泛的丙二醇、丙二醇醚等表面活性剂．工业上，环氧丙烷的生产工艺主要有氯醇法和间接氧化法（Halcon 法及 Shell 法）两种，它们各占世界环氧丙烷生产装置能力的一半．

除氯醇法及间接氧化法技术外，许多公司还进行过其他合成环氧丙烷技术的研究，如丙烯共氧化法、电化学合成法、生物法等．合成技术以分子氧和过氧化氢为氧化剂，通过对丙烯催化环氧化制备环氧丙烷的直接氧化法技术具有明显技术优势及工业化前景，成为各国研究开发的热点．从氧化剂的价格及环境友好因素考虑，分子氧和过氧化氢是首选氧化剂．但对于丙烯分子，由于其双键对甲基的影响，使得甲基氢原子较为活泼而在氧化反应中易于发生反应而生成相应的醛、酸及深度氧化产物．这是因为分子氧直接氧化丙烯的过程尽管在热力学

2005－10－14 收到初稿，2005－12－06 收到修改稿．
联系人：宋国强．**第一作者**：曹引梅（1970—），女，工程师．

Received date: 2005－10－14.
Corresponding author: SONG Guoqiang. **E－mail**: drugs@vip.sina.com

上是有利的，但是活化阻力高，且极易发生热力学更占优势的深度氧化过程．基于此，再加上催化剂性能的限制，长期以来，人们几乎放弃了以分子氧为氧化剂的直接氧化法研究．直到近几年，出于对成本、环境等因素的考虑，人们又注意到了分子氧这一优良的氧化剂，但要使分子氧直接氧化法达到或超过 Halcon 法，关键在于新型氧化催化剂的开发研究[1-3]．

近年来，国内外许多化学和化工工作者都致力于探索和发现简便、高效、安全和新颖的氧化过程．其中，使用分子氧和醛体系催化氧化某些有机化合物是十分活跃和富有成果的研究领域之一[4]．由于在该体系的氧化反应过程中，反应生成的过氧化物能迅速与氧化底物反应而消耗掉，因此整个氧化反应过程中，过氧化物的浓度极低，并且整个氧化过程在温和的条件（常温、常压）下即可完成，与直接采用过氧乙酸氧化的方法相比，克服了传统氧化方法的不足，具有很高的应用和理论研究价值．

文献报道，采用分子氧/醛/催化剂的新型氧化体系氧化有机化合物的反应类型多，应用范围广，如双键的氧化[5]、硫醚的氧化[6]、Baeyer-Villiger 反应[7]、胺的氧化[8]和烷烃的氧化[9]等．但文献报道集中在以过渡金属络合物为催化剂的氧化体系下的反应，特别是烯烃的氧化反应．由于金属络合物的制备和使用均比较繁琐，并且和产物的分离也有一定的困难，加之此种催化剂的成本高，因此在推广应用上存在较大的难度．近年来，以过渡金属盐为催化剂的分子氧/醛体系在环己烯的环氧化[10-11]、叔胺的氧化[12]、二苯硫醚的氧化[13]以及环己酮的 Baeyer-Villiger 反应合成 ε-己内酯[14]上，表现出较高的氧化活性和选择性，使得该氧化体系向着工业化应用的方向又迈进了一大步．

采用分子氧/醛/过渡金属盐体系氧化环己烯、叔胺、二苯硫醚和环己酮虽然表现出了较高的活性和选择性，但此类催化体系需要使用价值较高的苯甲醛、异戊醛等作还原剂，增加了成本．若选用乙醛作为此氧化体系的还原剂，不仅价格低廉，而且其被氧化的产物乙酸是工业上广泛应用的溶剂，可大大降低生产成本，拓宽分子氧/醛/过渡金属盐催化剂体系的工业应用前景．

本文报道了采用分子氧/乙醛/过渡金属盐的新型氧化体系，以单釜半连续操作的方法氧化丙烯合成环氧丙烷并联产乙酸的主要结果．此工艺路线具有安全、环保、高效、可靠性强等特点．目前，国内外尚未见此项工艺化的生产路线及小试研究报道．因此，研究和开发此项新工艺路线具有较高的社会和经济效益，对推动我国环氧丙烷生产技术的革新具有重要的意义．

1　反应原理

本课题采用单反应釜共氧化反应技术，合成环氧丙烷并联产乙酸，从理论上讲，反应分两步进行：

第一步

$$2CH_3CHO+\frac{3}{2}O_2 \xrightarrow{cat.} CH_3COOH+CH_3COOOH \quad (1)$$

第二步

$$CH_2=CH-CH_3+CH_3COOOH \xrightarrow{cat.} H_2C\!-\!\!-\!CHCH_3+CH_3COOH \quad (2)$$
（环氧键为 C 与 O 成环）

由式（1）和式（2）可以看出，反应中生成的中间产物过氧乙酸能很快与丙烯反应而消耗掉，由图 1 中的数据可以看出，在氧化反应过程中，随着环氧丙烷收率的增加，过氧化物浓度始终维持在较低的水平，最高只有 1.5%，反应的后阶段浓度保持在 0.6%左右，因此，采用分子氧/乙醛/过渡金属盐体系氧化丙烯合成环氧丙烷并联产乙酸的新工艺具有很高的安全性．

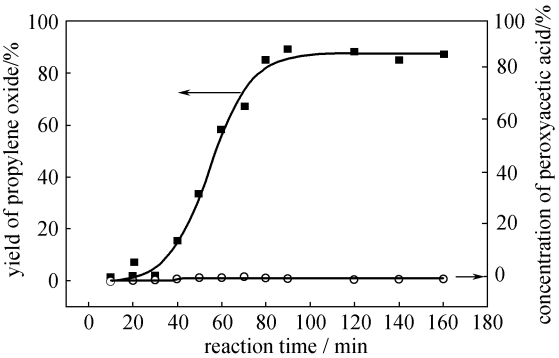


Fig. 1　Relations of concentration of peroxide and yield of propylene oxide with reaction time

2　实验内容

2.1　原料及试剂

溶剂：乙酸乙酯、二氯乙烷，均为工业级；

原料：乙醛、丙烯、氧气，均为工业级；

催化剂：环烷酸镍、乙酸镍、环烷酸钴、乙酸钴、环烷酸锰、乙酸锰、环烷酸铁、三氧化二铁以及三氧化二铬，均为试剂级.

2.2 反应步骤

氧化反应在带搅拌的容积为 500 ml 的压力反应釜中进行，为半连续反应，氧气连续加入（以维持其在反应所需浓度），其他物料均一次投入. 每次投料量为：丙烯 40 g、乙醛 40 g、溶剂 300 ml 以及适量催化剂. 采用盘管加温，加热介质为热水. 温度恒定后，连续通入一定压力的氧气，同时记录反应开始时间，每隔 20 min 取样分析. 反应结束后，氧化反应釜放空泄压，反应液中加入适量 $FeCl_2$，消除微量的残留过氧化物. 采用 N_2 加压过滤，滤液加压精馏，则分别得到产品环氧丙烷、乙酸及未反应的丙烯和纯化的溶剂.

改变催化剂的种类及用量、反应温度、氧气压力、反应物料配比及溶剂的种类等工艺条件，采用同样的方法和步骤，考察这些条件对此反应的影响.

3 结果与讨论

3.1 催化剂的筛选

催化剂筛选是在间歇式压力反应釜中进行，半连续操作，氧气为连续加入，其他物料均为一次投入.

3.1.1 *催化剂种类对氧化反应结果的影响* 本实验主要考察了过渡金属盐和过渡金属氧化物对氧化反应的影响. 催化剂在此反应体系中有的是均相，有的是非均相，投入反应的催化剂量均为 0.06 g，溶剂为乙酸乙酯.

从表 1 中数据可以看出，在此氧化反应体系中，催化剂种类对氧化反应的结果有很大的影响. 其中镍、钴或锰催化剂对反应的转化率和收率的影响效果均较好；而铁、铬或无催化剂时，氧化反应效果较差. 如以铁作催化剂或无催化剂时，几乎不能使反应进行，而以铬为催化剂时，虽然表现出的催化氧化效果较好，但产品的收率低、选择性差，也不能满足此氧化反应的要求.

同时可以看出，相同的催化物质，不同形式的盐对催化氧化反应结果也有一定的影响，但影响不大. 一般采用环烷酸盐的形式，其催化氧化效果总体上要比乙酸盐形式好一些，转化率和收率均有所提高，但提高的幅度不大. 产生差别的原因可能是不同形式的盐其溶解性不同，因此催化氧化的效率也不同.

由表 1 还可以看出，镍、钴、锰在此氧化体系中虽然表现出较好的催化氧化活性和选择性，但就这三类催化剂而言，它们之间还是存在催化效能上的差别. 钴催化剂的催化氧化转化率高，效果最好，但收率相对较低，选择性也相对较差；锰催化剂的催化效率低，但选择性好，相对来说，转化率和收率均较低；镍催化剂催化效能虽然比钴催化剂的效能稍差，但其收率却比钴催化剂高，选择性明显高于钴及其他种类的催化剂，也比锰的选择性稍高一些，并且其氧化反应在 3 h 内就能完成，氧化反应速率也适中.

Table 1 Influence of catalyst type to oxidizing reaction result

No.	Catalysts	Yield of propylene oxide(%)/Conversion rate of acetaldehyde(%)							
		20 min	40 min	60 min	80 min	90 min	110 min	130 min	160 min
1	nickel naphthenate	2/6	15/28	58/70	85/90	89/95	88/98	85/97	87/98
2	nickel acetate	1/5	8/20	53/69	78/93	83/96	85/95	87/98	85/97
3	cobalt naphthenate	10/28	58/78	84/96	78/98	79/97	77/99	74/99	75/99
4	cobalt acetate	3/15	50/62	75/90	76/98	75/99	75/99	74/99	74/99
5	manganese naphthenate	1/3	3/5	15/20	48/60	65/76	75/80	78/83	78/85
6	manganese acetate	1/2	2/5	8/15	39/61	60/75	70/78	71/80	72/80
7	ferric naphthenate	—/5	—/15	—/20	—/22	5/23	3/25	5/25	6/26
8	ferric oxide	—	—	—/5	—/15	—/18	—/16	—/18	—/17
9	chromic oxide	1/5	5/9	6/9	5/16	5/18	6/23	6/28	7/33
10	non-catalyst	—	—	—	—	—	—	—/8	—/11

3.1.2　催化剂用量对氧化反应结果的影响　本实验过程采用镍催化剂. 由表 2 可以看出，催化剂的用量对反应结果有较大影响. 催化剂用量少则反应的反应速率、转化率和收率都有所降低，但反应的选择性相对要好一些. 随着催化剂用量的增加，氧化反应的速率、转化率和收率均有所提高，但反应的选择性有一定的降低. 如果继续增加催化剂用量，能明显提高反应的速率，但反应的转化率和收率没有提高，而反应的选择性有所降低. 随着反应的进行，还会使反应的收率出现下降的趋势，这可能是过多的催化剂用量促进了环氧产物的分解，增加副反应的发生，从而出现收率下降的趋势.

Table 2　Influence of catalyst amount on oxidizing yield

Catalyst amount used /mmol	Reaction time /min	Yield of propylene oxide /%
0.1	80	50
0.1	160	64
0.6	80	85
0.6	160	87
2.0	80	82
2.0	160	76

3.2　氧化反应温度对反应结果的影响

由表 3 可以看出，反应温度对氧化反应的收率、转化率及反应速率有很大的影响.

Table 3　Influence of nickel naphthanate on oxidizing reaction yield under different temperature

Reaction temperature /℃	Reaction time /min	Yield of propylene oxide /%
30	160	22
50	160	53
70	80	85
70	160	87
90	80	83
90	160	78

提高反应温度，能明显提高反应的速率和缩短引发反应的时间，但过低或过高的反应温度均不利于反应收率的提高. 过低的反应温度虽然能提高反应的选择性，但整个反应过程中引发慢、反应速率低、收率也低，过低的反应温度甚至不能使反应明显进行；过高的反应温度虽然能提高反应的转化率，但反应温度过高不利于反应的安全，也不利于反应收率和选择性的提高.

因此，适宜的反应温度也是此氧化反应体系高效、安全进行的关键之一.

3.3　反应物料配比对氧化反应结果的影响

由表 4 可以看出，反应物料配比也是此氧化反应系统安全、高效进行的关键因素之一，反应物料中丙烯的含量过高或过低都不利于反应的进行.

Table 4　Influence of different material allocated proportion on oxidizing reaction yield

n(acetaldehyde) /n(propylene)	Reaction time /min	Yield of propylene oxide /%
1∶0.5	60	25
1∶0.5	120	44
1∶1.0	60	58
1∶1.0	90	89
1∶1.5	90	32
1∶2.0	120	11

丙烯料过少，使反应液中浓度降低，反应的转化率和收率均有所降低，并且选择性也不高；丙烯料过多，同样会使反应的收率和转化率降低，这是因为氧化反应系统中存在链式反应，过多的丙烯存在会使反应体系中的自由基含量减少，从而影响氧化反应顺利进行.

同时发现，反应体系的压力和溶剂的种类对整个反应的结果也有一定的影响. 当氧气压力大于 1.5 MPa 时，压力对反应结果的影响明显降低，过高的氧气压力对反应系统的安全也带来了一定的隐患. 而在所考察的两种溶剂乙酸乙酯和二氯乙烷中，乙酸乙酯的表现明显优于二氯乙烷，这是因为乙酸乙酯在反应系统中不仅作为溶剂，而且还可以作为稳定剂，使得中间产物过氧乙酸不易分解为乙酸，有利于过氧乙酸与丙烯的氧化反应顺利进行，提高反应的收率.

4　结　论

在分子氧/乙醛/过渡金属盐催化剂体系下，采用单反应釜半连续操作方法氧化丙烯生产环氧丙烷并联产乙酸的反应是可行的；并且该氧化体系是一类较佳的氧化丙烯的体系，可使环氧丙烷收率最高可达约 90%；催化剂种类的选择是该体系能够快速、高效地氧化有机化合物的关键因素，在上述考察的几种催化剂中，镍催化剂最能满足该体系的高选择性和高效性的要求. 另外，反应物的投料比、反应温度及反应时间对此氧化反应也有较大的影响.

References

[1]　Li Gang (李 钢), Guo Xinwen (郭 新 闻), Wang

Xiangsheng (王祥生). The synthesis research progresses of propylene oxide . *Chemical Industry and Engineering Progress* (化工进展), 1999, **18** (1): 8-10

[2] Chen Xiaohui (陈晓晖), Meng Xiangkun (孟祥坤), Chen Xian (陈宪), Xu Xi'en (许锡恩). TS-1 catalyzed propylene epoxy and its production craft. *Petrochemical Technology* (石油化工), 2000, **29** (2): 15-17

[3] Wang Xiaohan (王晓晗), Lu Guanzhong (卢冠忠). Catalytic epoxidation of propylene to propylene oxide by cumene hydroperoxide. *Chinese Journal of Catalysis* (催化学报), 2000, **21** (5): 407-410

[4] Mukaiyama Teruaki, Yamada Tohru. Recent advances in aerobic oxygenation. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1995, **68**: 17-35

[5] Koji Kato, Tohru Yamada, Toshihiro Takai, Satoshi Inoki, Shigeru Isayama. Catalytic oxidation-reduction hydration of olefin with molecular oxygen in the presence of bis (1, 3-dikietonato) cobalt (Ⅱ) complexes. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1990, **63**: 179-186

[6] Lupattelli Paolo, Ruzziconi Renzo, Scafato Patrizia, Degl'Innocenti Alessandro, Paolobelli, Anna Belli. 1, 1, 1-Trifluoroacetone as an efficient catalyst for the hydrogen peroxide promoted selective oxidation of sulfides to sulfoxides. *Synth. Commun.*, 1997, **27** (3): 441-446

[7] Kiyotomi Kaneda, Shinji Ueno, Toshinobu Imanaka, Emi Shimotsuma, Yutaka Nishiyama, Yasutaka Ishii. Baeyer-Villiger oxidation of ketones using molecular oxygen and benzaldehyde in the absence of metal catalysts. *J. Org. Chem.*, 1994, **59** (11): 2915-2917

[8] Wang F, Zhang H, Song G Q. Efficient oxidation of organic substrates by molecular oxygen/aldehyde/Fe_2O_3 system// The Proceedings of 215th National Meeting of American Chemical Society. USA, Dalla, 1998

[9] Ishii Yasutaka, Nakayama Kouichi, Takeno Mitsuhiro, Sakaguchi Satoshi, Iwahama Takahiro, Nishiyama Yutaka. Novel catalysis by *N*-hydroxyphthalimide in the oxidation of organic substrates by molecular oxygen. *J. Org. Chem.*, 1995, **60** (13): 3934-3935

[10] Li Xuegeng, Wang Fan, Lu Xiaoling, Song Guoqiang, Zhang Hao. A novel method for epoxidation of cyclohexene catalyzed by Fe_2O_3 with molecular oxygen and aldehydes. *Synth. Commun.*, 1997, **27** (12): 2075-2076

[11] Song Guoqiang (宋国强), Zheng Xiaolin (郑晓林), Tao Jufeng (陶菊凤). Studies on oxidation of cyclohexene by molecular oxygen/acetaldehyde/transition metal salts system. *Chemical Industry and Engineering Progress* (化工进展), 2004, **23** (6): 638-640

[12] Wang Fan (王钒), Song Guoqiang (宋国强), Zhang Hao (张灏), Lü Xiaoling (吕晓玲). Efficient oxidation of sulfide and tertiary amine by molecular oxygen/aldehyde/Fe_2O_3 system. *Chin. J. Syn. Chem.*, 1998, **6** (1): 4-6

[13] Song Guoqiang, Wang Fan, Zhang Hao, Lü Xiaoling, Wang Chen. Efficient oxidation of sulfides catalyzed by transition metal salts with molecular oxygen in the presence of aldehydes. *Synth. Commun.*, 1998, **28** (15): 2783-2787

[14] Li Xuegeng, Wang Fan, Zhang Hao, Wang Chen, Song Guoqiang. Baeyer-Villiger oxidation of cyclohexanone with molecular oxygen in the presence of benzaldehyde. *Synth. Commun.*, 1996, **26** (8): 1613-1616