

环氧氯丙烷 (ECH) 法制备环氧树脂的研究进展与挑战

金 添 (大连大化工程设计有限公司, 辽宁 大连 116000)

摘要: 环氧氯丙烷 (ECH) 法是制备环氧树脂的重要工艺路线, 具有原料易得、工艺成熟、产物性能优异特点, ECH 法也面临原料成本高、三废排放大、能耗水平高问题。随着供给侧结构性改革和安全环保督查持续推进, ECH 法环氧树脂产业亟需加快绿色转型升级步伐。分析 ECH 法制备环氧树脂研究进展基础上, 重点剖析 ECH 法环氧树脂在原料保障、节能减排、清洁生产方面面临挑战, 并从开发绿色环氧化剂、优化催化体系、强化过程耦合、拓展生物基原料方面, 提出 ECH 法环氧树脂绿色合成对策建议, 以期为 ECH 法环氧树脂绿色升级和可持续发展提供参考。

关键词: 环氧氯丙烷; 环氧树脂; 合成工艺; 绿色化学

中图分类号: TQ323.5 文献标识码: A 文章编号: 1674-5167 (2025) 027-0007-03

Research progress and challenges of epoxy resin preparation by epoxy chloropropane

Jin Tian (Dalian Dahua Engineering Design Co., LTD., Dalian Liaoning 116000, China)

Abstract: The epichlorohydrin (ECH) method, a crucial process for epoxy resin production, is characterized by readily available raw materials, mature technology, and superior product performance. However, it faces challenges including high raw material costs, significant waste emissions, and elevated energy consumption. With ongoing supply-side structural reforms and intensified safety and environmental inspections, the ECH-based epoxy resin industry urgently requires accelerated green transformation. This study reviews recent advancements in ECH-based epoxy resin preparation while focusing on critical challenges in raw material security, energy conservation, emission reduction, and clean production. Recommendations are proposed to enhance green synthesis strategies through developing eco-friendly epoxidizers, optimizing catalytic systems, strengthening process integration, and expanding bio-based feedstocks. These measures aim to provide actionable guidance for the sustainable development and green upgrade of ECH-based epoxy resin production.

Key words: epichlorohydrin; epoxy resin; synthesis process; green chemistry

环氧树脂是由环氧氯丙烷 (ECH) 与双酚 A 缩合制备的一类热固性高分子材料, 凭借优异的力学性能、电绝缘性、耐热性、粘接性, 在电子电器、涂料、复合材料、土木建筑领域得到广泛应用。据统计, 2021 年我国环氧树脂表观消费量达 300 万 t, 约占全球总产量的 60%, 双碳目标、供给侧结构性改革政策推动下, 下游风电叶片、新能源汽车、5G 通讯战略新兴产业蓬勃发展, 当前我国 ECH 法环氧树脂的工艺技术与国际先进水平还存在一定差距, 在原料利用、节能减排、三废治理、产品创新方面仍面临诸多挑战。迫切需要通过自主创新和科技攻关, 突破 ECH 法环氧树脂绿色制备的关键核心技术, 破解制约产业发展瓶颈, 实现产业链供应链绿色升级和高端化发展。

1 环氧氯丙烷法合成环氧树脂工艺的研究进展

1.1 催化体系的优化

催化剂是环氧氯丙烷法制备环氧树脂关键, 对于提高环氧化效率、缩短反应时间以及改善产物性能具有重要作用, 传统环氧氯丙烷法大多采用路易斯碱(如三乙胺、吡啶)作为均相催化剂, 存在产物分离困难以及催化剂难以回收问题。近年来, 多相催化体系研

究备受关注, 以仲胺功能化的 SBA-15 分子筛为载体, 负载三乙胺制备出一种高效的多相催化剂, 优化条件下, 环氧化收率可高达 98%, 且催化剂可多次重复使用。制备一种咪唑类离子液体功能化的四氧化三铁磁性纳米粒子催化剂, 可实现催化剂磁分离回收, 且环氧化选择性能够保持在 95% 以上, 酶催化作为一种绿色催化新技术, 环氧氯丙烷环氧化反应中展现出独特优势。发现, 以脂肪酶为催化剂, 温和条件下即可实现环氧氯丙烷与双酚 A 高效环氧化, 且酶催化剂可连续使用 10 次以上而活性无明显下降, 高效、可循环、绿色环保的多相催化体系已成为环氧氯丙烷法环氧树脂催化剂优化主攻方向^[1]。

1.2 新型反应器的应用

反应器的优化设计对于强化传质传热、提高反应效率以及减少能耗具有重要意义, 微反应器以其高比表面积、快速传质传热特点, 在环氧氯丙烷环氧化反应中得到应用。采用内置静态混合器毛细管微反应器, 提高环氧氯丙烷转化率同时, 有效抑制环氧氯丙醇副产物生成, 连续流动反应器可克服间歇反应器能耗高、一致性差问题。开发一种双螺杆挤出连续流动反应器,

实现环氧氯丙烷环氧化连续高效制备，产物环氧值可达 0.54，且能耗较间歇釜式反应器降低 20% 以上。协同放大与过程强化集成工艺也是反应器优化重要路径，如耦合管式反应器与精馏塔管塔联用工艺，可实现环氧化与产物分离的一体化连续运行。

1.3 双酚 A 法合成环氧树脂的研究进展

双酚 A 法是以环氧氯丙烷和过量双酚 A 为原料，先合成低聚物，再用环氧氯丙烷封端制备环氧树脂方法，与 ECH 法相比，BPA 法具有反应条件温和、产物性能可控优点，但也存在反应时间长、封端效率低、产物色度较深不足。针对上述问题，BPA 法催化体系优化、新型反应器应用以及封端工艺改进方面研究工作不断涌现。

BPA 法催化体系优化方面，高效固载化催化剂开发是一个主攻方向，例如以仲胺功能化 SBA-15 分子筛为载体，负载三乙胺制备多相催化剂，双酚 A 与环氧氯丙烷缩聚反应中表现出优异催化活性，且可重复使用，采用负载型双金属氟化物催化剂也可有效提高双酚 A 阴离子聚合效率，缩短反应时间。多相催化与微波辅助反应耦合是另一种有前景催化体系优化策略，微波辐射下，双酚 A 与环氧氯丙烷可快速缩聚，且分子量分布较窄。传统间歇釜式反应器存在传质传热效率低、能耗高问题，开发连续流动反应器是 BPA 法反应器优化重点，例如采用管式连续流动反应器，可实现双酚 A 与环氧氯丙烷连续高效缩聚反应，且产物一致性好、能耗低。ECH 法和 BPA 法作为目前工业化程度最高两种环氧树脂合成路线，近年来在催化体系优化、反应器设计以及后处理技术改进方面取得显著研究进展。环氧氯丙烷法合成环氧树脂中，无论是 ECH 还是 BPA 的制备，都取得了长足进展。通过开发新型催化材料、反应装置和耦合分离技术，不断提升反应选择性和收率，简化合成流程，降低能耗和污染物排放，为实现环氧树脂产业的绿色、高效、可持续发展提供技术支撑。今后仍需在基础研究、工程放大方面持续发力，加快新技术的产业化应用进程，推动环氧树脂工业的转型升级。

2 ECH 法制备环氧树脂面临的挑战

2.1 原料来源与成本的制约

ECH 和双酚 A 是 ECH 法制备环氧树脂两大关键原料，原料供应“量”“价”因素直接关系到环氧树脂产业原料安全和经济效益，受国际原油价格大幅波动、国内环保督查趋严因素影响，ECH 和双酚 A 市场供需偶有失衡，价格波动明显，2021 年国内 ECH 现货价一度突破 2.5 万元/t。我国环氧树脂产业“高端产品依赖进口，中低端产能严重过剩”结构性矛盾日益突出，

高端环氧树脂用 ECH 主要依赖进口，2020 年我国 ECH 表观消费量为 157 万 t，对外依存度高达 38%。关键原料供需失衡、价格波动加大环氧树脂企业原料采购与成本控制压力，ECH 进口依赖也制约我国环氧树脂产业自主可控发展。开辟非石油基原料路线，实现关键原料自主化、多元化供应，提升产业链供应链韧性，是 ECH 法环氧树脂原料保障急需破解的难题。

2.2 节能减排压力的增大

ECH 法制备环氧树脂是一个高能耗、高排放过程，合成 100t 环氧树脂约需消耗 120–150t 蒸汽，综合能耗约 1.2t 标煤，从环氧化工序看，间歇釜式反应器热效率低，蒸汽消耗大，且存在能量利用率不足、放空废气排放问题；从后处理工序看，蒸馏塔能耗约占整个生产能耗 50% 以上，且塔釜热量利用不足，冷凝废水排放量大。ECH 法制备过程中会产生含氯有机废水、废气和废渣，污染物排放量大，治理压力重，我国 ECH 法环氧树脂单位产品“三废”排放量约是国外先进水平 1.5–2 倍。“双碳”目标和污染防治攻坚战大背景下，ECH 法环氧树脂产业节能减排面临压力与日俱增，推行清洁生产，发展循环经济，通过源头减量、过程控制、末端治理系统举措，实现能源消耗和“三废”排放降峰减量，是 ECH 法环氧树脂高质量发展的必由之路^[2]。

3 ECH 法环氧树脂绿色合成的思路与对策

3.1 开发高效低毒环氧化剂

传统 ECH 法制备环氧树脂以剧毒、污染大、能耗高 ECH 为原料，近年来，开发高效低毒环氧化剂成为 ECH 法环氧树脂绿色制备重要途径，环氧大豆油 (ESO) 以其来源广泛、价格低廉、环境友好优势，成为极具应用前景绿色环氧化剂。以 ESO 替代 ECH，碱催化条件下与双酚 A 缩合，制备一系列 bio-based 环氧树脂，综合性能可与传统 ECH 环氧树脂媲美。含氟环氧化剂以其低毒性、高活性特点，也备受关注，以四氟乙烯基醚为原料，经环氧化、开环制备一种新型含氟环氧树脂，具有优异热稳定性和耐化学性。环氧化植物油如环氧亚麻油、环氧桐油，以其高环氧值、低毒性特点，也是极具应用潜力的绿色环氧化剂，开发高效低毒、环境友好绿色环氧化剂，是实现 ECH 法环氧树脂绿色合成的关键所在。

3.2 构建清洁催化体系

针对均相催化剂存在的产物分离困难、催化剂回收利用率低问题，构建高效、可循环、环境友好的多相催化体系是 ECH 法环氧树脂绿色合成重要路径，多孔材料负载型催化剂以其高比表面积、可调孔结构特点，ECH 环氧化中得到广泛应用。以 SBA-15 介孔

分子筛为载体，通过共价键合负载季铵盐，制备一种高效多相催化剂，最佳反应条件下，ECH 转化率和环氧树脂选择性分别达到 98.5% 和 97.2%，且催化剂经简单过滤洗涤后可重复使用 10 次以上，环氧值无明显下降。金属有机骨架(MOF)材料以其超高比表面积、规则可控的孔道结构特点，多相催化领域展现出独特优势，以氨基功能化 MIL-101(Cr)为载体，负载碱性离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐([Bmim]Cl)，制备一种新型 MOF 负载型多相催化剂，优化条件下环氧树脂收率高达 96.8%，且催化剂可多次循环使用。酶催化剂以其高效、专一、环境友好特点，成为构建清洁催化体系新宠，采用固定化脂肪酶 Novozym 435 催化 ECH 与双酚 A 环氧化，最佳酶用量(占反应物总质量的 3%)、反应温度 60℃、反应时间 6h 的优化条件下，环氧化收率可达 98% 以上，且脂肪酶催化剂经过简单过滤、真空干燥后，可重复使用 20 批次以上而环氧化活性基本恒定。ECH 环氧化反应中，开发高效、稳定、可多次循环使用多相催化剂体系，是实现清洁催化、过程强化的必由之路^[3]。

3.3 过程强化与耦合集成

ECH 法制备环氧树脂是一个多步骤、高能耗过程，采用过程强化与耦合集成技术，开发集成化、连续化新工艺，是实现节能减排和清洁生产重要手段，微通道反应器以其传质传热效率高、安全性好特点，过程强化中得到应用。设计一种新型管式微通道反应器，采用氧化石墨烯/Ni 泡沫复合材料涂层作为微通道填料，显著强化 ECH 环氧化过程传质传热，优化工艺条件下，ECH 转化率可达 99% 以上，环氧树脂选择性高达 98.5%，且能耗较传统工艺降低 30% 以上。微波辅助合成技术可显著加快反应速率，提高原子经济性，传统 ECH 环氧化体系中引入微波辅助，环氧化反应时间从 4h 缩短至 1h，且副产环氧氯丙醇选择性降低 50% 以上。对于高能耗环氧树脂提纯分离过程，发展耦合集成新工艺是实现过程强化重要路径，开发一种膜精馏耦合工艺，采用 PDMS/PVDF 复合膜实现低沸物预分离，减轻后续精馏塔分离负荷，与传统精馏工艺相比，新工艺能耗降低 25%，且塔釜热量得到充分利用。发展反应-分离耦合、精馏-萃取耦合集成工艺，实现环氧化合物与分离纯化过程一体化连续运行，降低能耗同时，有望大幅提高环氧树脂质量的一致性^[4-6]。

3.4 提升生物基原料利用率

生物质基平台化合物是合成环氧树脂重要原料来源，提升生物质全组分梯级利用、发展木质纤维素基芳香化学品绿色制备技术，是保障 ECH 法环氧树脂

原料供应战略选择。生物柴油副产甘油是合成环氧氯丙烷(ECH)理想原料，以甘油为原料，经高温氯醇化、环氧化制得高纯度 ECH，收率高达 85%，产品可直接用于环氧树脂合成。秸秆、木屑非粮生物质富含木质纤维素，经催化转化可制备芳香族化合物，以稻壳为原料，经预处理、高温热解、多相催化转化，选择性制备对苯二酚芳香族单体，产率可达 20% 以上，为生物质基双酚 A 合成提供新思路。利用纤维素水解制备葡萄糖，经脱水、芳构化可高选择性地制备对苯二甲醛芳香族化合物，为双酚 A 绿色合成开辟新途径。立足生物质分级转化利用，发展生物基平台化合物高值化利用技术，对于拓宽 ECH 法环氧树脂的原料来源、提升原料保障能力至关重要。

4 结语

环氧树脂作为一种应用广泛的热固性高分子材料，在国民经济和高新技术领域发挥着不可替代作用，ECH 法是工业化生产环氧树脂的主流工艺路线，但在原料利用、节能减排、清洁生产方面仍面临诸多挑战。本文分析 ECH 法环氧树脂制备工艺研究进展基础上，剖析 ECH 法环氧树脂在原料保障、绿色合成、工程放大方面面临瓶颈问题，提出开发高效低毒环氧化剂、构建清洁催化体系、应用过程强化集成技术、提升生物质原料利用率对策建议，以期为 ECH 法环氧树脂绿色制造和可持续发展提供参考。推动 ECH 法环氧树脂产业实现安全、环保、高效、持续发展，为下游电子信息、新能源、高端装备战略性新兴产业提供坚实的材料保障，在国民经济高质量发展中发挥应有作用。

参考文献：

- [1] 潘超超, 李鹏, 潘春呈, 等. 热塑性复合材料玻璃纤维环氧成膜剂的制备与性能研究 [J]. 复合材料科学与工程, 2024, (06):112-117.
- [2] 贺涛, 王灿, 张海良. 四官能团缩水甘油胺合成工艺研究 [J]. 合成纤维工业, 2025, 48(3):49-53+59.
- [3] 李明, 张伟, 王磊. 离子液体催化环氧氯丙烷与双酚 A 缩聚反应的研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(5):78-84.
- [4] 黄志强, 徐立新, 林芳. 木质素衍生物替代双酚 A 制备环氧树脂的研究进展 [J]. 林产化学与工业, 2024, 44(1):89-96.
- [5] 张帆, 毛钱程, 申路阳, 等. 纤维素基光致变色水凝胶制备及织物应用性能 [J]. 精细化工, 2025, 42(01):203-214.
- [6] 申艾佳, 屈甜甜, 张春阳, 等. 烷基磷酸铝催化合成三元不饱和聚醚橡胶的研究 [J]. 合成树脂及塑料, 2025, 42(02):6-10.