

环氧化催化剂

——过渡金属掺杂的介孔分子筛

李学峰 著

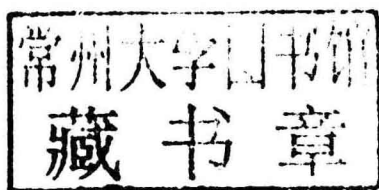
UNIVERSITY PRESS

大学出版社

环氧化催化剂

——过渡金属掺杂的介孔分子筛

李学峰 著



WUHAN UNIVERSITY PRESS

武汉大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

环氧化催化剂:过渡金属掺杂的介孔分子筛/李学峰著. —武汉:武汉大学出版社,2017.3

ISBN 978-7-307-12382-3

I. 环… II. 李… III. 催化剂—研究 IV. TQ426.99

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 025334 号

责任编辑:任仕元

责任校对:李孟潇

版式设计:马 佳

出版发行:武汉大学出版社 (430072 武昌 珞珈山)

(电子邮件: cbs22@whu.edu.cn 网址: www.wdp.whu.edu.cn)

印刷:虎彩印艺股份有限公司

开本:720×1000 1/16 印张:12.5 字数:181千字 插页:1

版次:2017年3月第1版 2017年3月第1次印刷

ISBN 978-7-307-12382-3 定价:32.00元

版权所有,不得翻印;凡购我社的图书,如有质量问题,请与当地图书销售部门联系调换。

前 言

环氧化物由于具有高活性的环氧基团而广泛用作有机反应中间体。工业上,环氧丙烷是生产聚酯的重要原料,环氧环己烷则是精细化工领域的重要中间产品。目前,环氧丙烷虽然已经工业化生产,但对其生产技术和工艺的改进仍然备受关注,而环氧环己烷在国内仍没有工业化的生产装置。同时,丙烯和环己烯的结构及环氧化难易程度差别较大,在研究中常常被作为衡量催化剂性能的探针分子。因此,对其生产技术和工艺的总结与比较对环氧化反应催化剂的研究和开发具有一定的借鉴意义。

介孔材料在大分子参与的环氧化反应中具有显著的大孔优势和广泛的应用。但是,典型的 MCM-41 和 SBA-15 的合成需要昂贵的模板剂和复杂的处理过程。同时,这些介孔材料在烯烃环氧化的催化研究已被大量报道,而关于具有相对温和制备条件 HMS 的研究则见诸文献较少,因此,对其研究和改性及催化应用具有一定新颖性。

本书研究内容如下:采用不同方法制备了含 Ti 的 HMS 介孔材料,对其表面结构的变化进行了比较深入的研究,并采用丙烯和环己烯环氧化(CHP 法)反应作为探针反应研究了其催化性能和材料表面性质之间的关系。

本书为李学峰独立著作。感谢上海石油化工研究院陈庆龄、高焕新、金国杰、丁琳等专家学者的指导和帮助;感谢许昌学院的张立科等研究人员的支持。感谢 2015 年度河南省教师教育课程改革研究项目(2015-JSJYZD-057)基金的资助。

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 环氧丙烷生产技术的发展	1
1.1.1 氯醇法	2
1.1.2 共氧化法	2
1.1.3 间接氧化法	5
1.1.4 分子氧环氧化法	7
1.2 环氧环己烷生产技术的发展	8
1.2.1 氯醇法	9
1.2.2 共氧化法	9
1.2.3 分子氧氧化法	9
1.2.4 过氧化氢氧化法	9
1.2.5 邻氯苯酚法	10
1.2.6 环己酮法	10
本章小结	10
本章参考文献	10
第 2 章 过渡金属掺杂的二氧化硅基催化材料	14
2.1 含 Ti 无定型 SiO_2	15
2.1.1 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (钛硅混合氧化物)	15
2.1.2 Ti/SiO_2 (Ti 沉积的二氧化硅材料)	19
2.2 过渡金属掺杂的介孔分子筛	20
2.2.1 介孔材料在烯烃环氧化中的应用	20
2.2.2 介孔环氧化催化剂的表征	33
本章小结	40

本章参考文献	40
第 3 章 水热法合成 Ti-HMS 及甲基接枝改性	53
3.1 实验部分	53
3.1.1 Ti-HMS 的水热合成	53
3.1.2 Ti-HMS 的甲基接枝改性	54
3.1.3 催化剂的表征	54
3.1.4 催化性能测试	55
3.2 结果与讨论	56
3.2.1 XRD 表征结果	56
3.2.2 N ₂ 吸附实验结果	56
3.2.3 电镜表征结果	61
3.2.4 元素分析表征结果	61
3.2.5 FTIR 表征结果	62
3.2.6 ²⁹ Si CP/MAS NMR 表征结果	65
3.2.7 热重分析结果	66
3.2.8 亲水性实验结果	68
3.2.9 DR UV-vis 表征结果	68
3.2.10 催化性能测试	71
本章小结	72
本章参考文献	73
第 4 章 两步法合成高疏水性 Ti-HMS 催化剂	76
4.1 实验部分	77
4.1.1 Ti-Me-HMS 的水热合成	77
4.1.2 Ti-Me-HMS 的甲基接枝改性	77
4.1.3 催化剂的表征	78
4.1.4 催化性能测试	78
4.2 结果与讨论	79
4.2.1 XRD 表征结果	79
4.2.2 N ₂ 吸附实验结果	80

4.2.3 电镜表征结果	82
4.2.4 FTIR 表征结果	82
4.2.5 ^{29}Si CP/MAS NMR 表征结果	84
4.2.6 热重分析表征结果	86
4.2.7 亲水性测定结果	88
4.2.8 元素分析表征结果	89
4.2.9 DR UV-vis 表征结果	90
4.2.10 催化性能测试结果	91
本章小结	92
本章参考文献	93
第5章 气相沉积法合成 Ti/HMS 及甲基接枝改性	96
5.1 实验部分	96
5.1.1 纯硅 HMS 分子筛的制备	96
5.1.2 气相沉积法制备 Ti/HMS 和甲基接枝改性	97
5.1.3 催化剂的表征	97
5.1.4 催化性能测试	97
5.2 沉积反应结果与讨论	98
5.2.1 不同沉积温度	98
5.2.2 不同沉积时间	103
5.2.3 不同热处理温度	107
5.2.4 关于 TiCl_4 沉积反应的讨论	111
5.3 催化剂表征结果与讨论	113
5.3.1 XRD 表征结果	113
5.3.2 N_2 吸附实验结果	114
5.3.3 电镜测试结果	116
5.3.4 FTIR 表征结果	118
5.3.5 ^{29}Si CP/MAS NMR 表征结果	119
5.3.6 DR UV-vis 表征结果	120
5.3.7 SZ-Ti/HMS 和 Ti/HMS 催化性能的比较	121
本章小结	122

本章参考文献	124
第6章 甲基接枝 Ti/HMS 催化环己烯环氧化动力学	127
6.1 实验部分	128
6.1.1 催化剂制备	128
6.1.2 环己烯环氧化	128
6.2 结果与讨论	129
6.2.1 催化剂用量对环氧化反应的影响	129
6.2.2 CHP 浓度对环氧化反应的影响	130
6.2.3 环己烯浓度对环氧化反应的影响	132
6.2.4 反应动力学方程的建立	135
本章小结	138
本章参考文献	138
第7章 甲基接枝条件的考察	139
7.1 硅烷试剂种类的考察	139
7.1.1 实验部分	139
7.1.2 结果与讨论	140
7.2 甲基接枝温度的考察	163
7.2.1 实验部分	164
7.2.2 结果与讨论	164
本章小结	171
本章参考文献	172
第8章 水热法合成 Ta-HMS 及甲基接枝改性	174
8.1 实验部分	174
8.1.1 Ta-HMS 的制备和气相甲基接枝	174
8.1.2 催化剂的表征	175
8.1.3 催化性能测试	175
8.2 结果与讨论	176
8.2.1 织构特性表征结果	176

8.2.2 钽配位环境表征结果	179
8.2.3 催化性能评价结果	182
8.2.4 甲基接枝改性结果	184
本章小结.....	189
本章参考文献.....	190

第 1 章 绪 论

环氧化物由于具有高活性的环氧基团而被广泛用作有机反应的中间体。工业上,环氧丙烷是生产聚酯的重要原料,环氧环己烷则是精细化工领域的重要中间产品。目前,环氧丙烷虽然已经工业化,但对其生产技术和工艺的改进仍然广受关注,而环氧环己烷在国内仍没有较大规模的工业化生产装置^[1-2]。同时,丙烯和环己烯的结构和环氧化难易程度差别较大,在研究中常常被作为衡量催化剂性能的两种探针分子。因此,对其生产技术和工艺的总结与比较对环氧化反应催化剂的研究和开发具有一定的借鉴意义。

1.1 环氧丙烷生产技术的发展

环氧丙烷(Propylene Oxide, PO),又称为氧化丙烯和甲基环氧乙烷,分子式为 C_3H_6O ,是石油化工的重要中间体之一,是产量仅次于丙烯腈和聚丙烯的第三种丙烯衍生物。PO 主要用来生产生产聚氨酯所用的聚醚多元醇和丙二醇,其次用于制取二丙二醇与三丙二醇、丙二醇醚、非聚氨酯用聚醚多元醇、异丙醇胺、聚氧丙烯胺、烯丙醇和丙烯碳酸酯等衍生物。还可作为溶剂、润滑剂、防霉剂及乳化剂等,大量用于食品、烟草及医药工业,也可用作水果的催熟剂和防腐剂。除此之外,PO 还用于生产非离子表面活性剂、油田破乳剂、农药乳化剂及润湿剂等。因此,PO 的生产和开发具有重要的经济意义^[3]。

我国的 PO 生产始于 20 世纪 60 年代,分别在上海高桥化工厂和金陵石化公司化工二厂建立了两套小规模装置。近年来国内的 PO 生产能力得到快速发展,生产企业已达 20 多家,生产装置达到

25 套左右, 增加速度远远高于其他化工产品的发展速度^[3]。但是, 这些装置大多采用氯醇法生产工艺, 急需改进。

随着 PO 用途的逐渐推广及其下游衍生物用量的不断增加, 市场对 PO 的需求量也在快速增加。据 2000 年的统计数据, 全世界 PO 的生产能力约为 456 万吨/年, 我国的生产能力为 35 万吨~40 万吨/年, 而需求量为 47 万吨~50 万吨/年^[3-4]。由此可见, 在我国 PO 仍有较大缺口, 市场前景看好。

1.1.1 氯醇法

氯醇法是生产 PO 的最古老、最经典的方法, 现仍占世界 PO 生产能力的一半左右, 其工艺大致分为氯醇化、皂化和精制三个步骤。该法的特点是流程较短, 工艺成熟, 操作弹性大, 对原料丙烯纯度要求不高, 建设投资少; 存在的最大问题是对设备有腐蚀, 生产过程中产生大量含氯化钙废水, 并消耗大量氯气, 生产装置必须建在有氯气资源和有排污条件的地方。Dow 和 Lummus 等公司都大力采用改进手段, 国内也开发了氯醇化新工艺, 但是又导致出现了新的问题, 如工艺复杂化和成本提高等, 因此, 经济上仍缺乏竞争力^[5-7]。

综合考虑, 氯醇法虽然占据国内外较大的市场, 但是存在的缺陷仍然限制其进一步发展。因此, 采用环保和低能耗的工艺仍是 PO 生产和技术开发的主要方向。

1.1.2 共氧化法

自 1969 年美国 Oxriane 公司首先建成世界上第一套采用共氧化法生产 PO 的装置以来, 工业上已实现了三种共氧化法工艺, 即异丁烷有机过氧化氢法、乙苯有机过氧化氢法及乙醛-过乙酸法。乙醛-过乙酸法由于经济性等原因已被淘汰, 目前共氧化法在工业上的应用仅限于异丁烷和乙苯两种有机氢过氧化物法, 其生产能力约占世界 PO 生产能力的一半。Sumitomo(住友)公司开发的新型异丙苯过氧化氢法在迅速发展^[3]。

1. 叔丁基过氧化氢(TBHP)氧化法

TBHP 氧化法是首先使异丁烷和空气反应,生成叔丁基过氧化氢后再与丙烯反应生成 PO 和叔丁醇,叔丁醇经脱水生成烯烃或加氢生成异丁烷循环使用^[8]。Marguis 等^[9]报道了一种钼氨/乙二醇等组成的配位催化剂,该催化剂对 $C_3 \sim C_{12}$ 烯烃均有良好的环氧化作用。以 TBHP 为基准,转化率可达 96%~98.4%,PO 的选择性达 99.4%,副产物为少量的丙烯二聚物和甲酸甲酯。吕正荣等^[10]以链烷醇胺的钼配位体为催化剂,在 100℃ 反应 120 分钟, TBHP 的转化率达 100%,PO 选择性为 94%,即使在丙烯/TBHP 的摩尔比降低至 1 时,仍可得到较高的 PO 收率。

2. 乙苯过氧化氢(EBHP)氧化法

EBHP 氧化法是用乙苯与空气反应,生成乙苯过氧化物,然后再与丙烯反应生成 PO 和苯乙醇,苯乙醇经脱水后生成苯乙烯,工艺过程如图 1.1^[11-12]。Shell 公司开发的乙苯间接氧化工艺是采用 TiO_2/SiO_2 为环氧化催化剂的非均相催化过程,而 Arco 公司开发的是采用一种钼络合物溶液为催化剂的气液两相催化过程^[3]。

与氯醇法相比,乙苯共氧化法克服了氯醇法有污染、高腐蚀及需要氯气资源等缺点,具有技术和经济上的竞争力及环境优势。但该法工艺复杂、流程长、对设备要求高,因而投资费用高(约为氯醇法的 2 倍),并需要平衡大量联产品(联产品产量约为 PO 的 2.2 倍)。因此,共氧化法的经济效益相当程度上取决于联产品的销售,只有解决好联产品的销售问题才能显示其优越性。

3. 环己烷共氧化新工艺

在各种共氧化法改进和新开发的工艺中,Arco 公司报道了环己烷共氧化新工艺,联产环己醇和环己酮^[3]。环己烷共氧化工艺主要是两步反应:① 环己烷氧化反应,在缓和的温度和压力条件下,用空气为氧化剂在液相中进行;② 环氧化反应,经浓缩的有机氢过氧化物和过量丙烯在催化剂存在下反应,有机氢过氧化物全部

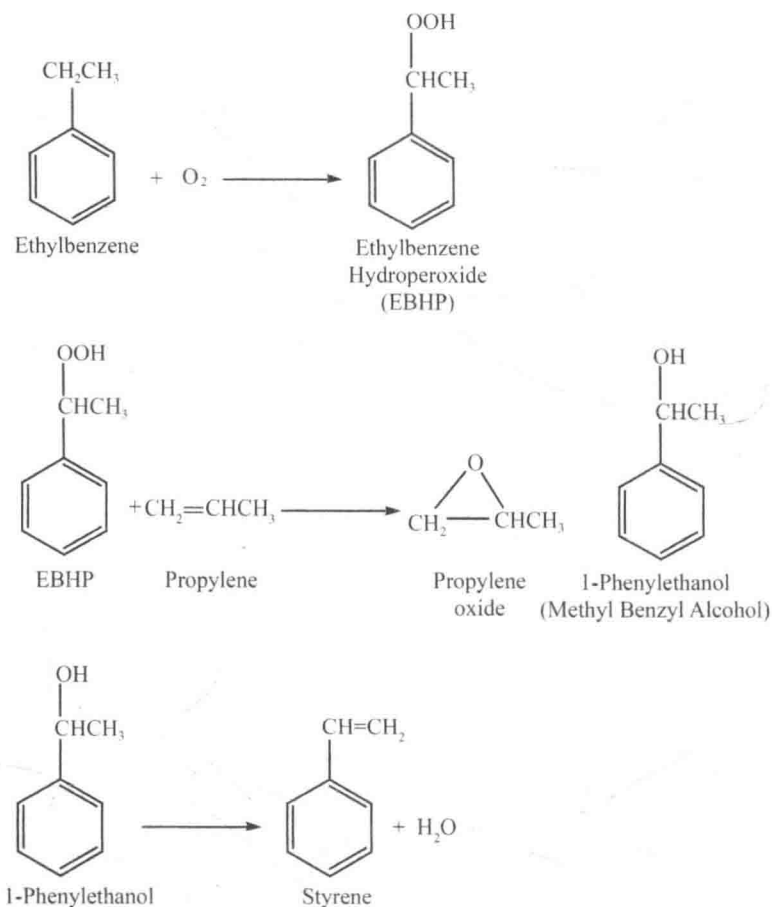


图 1.1 EBHP 法工艺路线

在反应器中转化。

由于环己醇和环己酮是生产尼龙 66 单体己二酸的原料，该方法备受人们的关注，但是仍未能摆脱联产品市场因素的制约。

4. 异丙苯过氧化氢(CHP)氧化法

日本 Sumitomo(住友)公司最近几年成功开发了以 CHP 为氧化

剂在钛硅氧化物催化剂上氧化丙烯生产 PO 的新技术, 申请了大量专利, 并已投入工业应用^[13-14]。该工艺主要包括三个步骤(如图 1.2): ① 氧化步骤, 即异丙苯被空气氧化成 CHP; ② 环氧化步骤, 即 CHP 氧化丙烯生成 PO 并联产 α, α -二甲基苯甲醇; ③ 氢解步骤, 即 α, α -二甲基苯甲醇通过加氢还原为异丙苯(循环使用)。由于该工艺没有联产品出现, 受市场因素影响较小。该公司的专利声称, 对环氧化步骤而言, 在其所制备的催化剂上, PO 选择性和 CHP 转化率分别达 99.4% 和 98.3%。国内对此技术的研究和开发也取得了一定成果。卢冠忠等^[15-16]以 CHP 为氧化剂对丙烯的催化环氧化反应也进行了系统研究, 发现有机钼-醇配合物和 $\text{MoO}_3\text{-SiO}_2$ 是较好的丙烯环氧化催化剂, 其中催化剂的组成和制备方法对环氧化性能具有显著影响。

该法为间接氧化法的一种。尽管流程长、联产品多是间接氧化法的明显缺点, 但对一些具有生产过氧化物(CHP)装置的生产企业来说, 利用自身生产的 CHP 作氧化剂在特定的催化剂上进行丙烯环氧化生产 PO, 而联产品经还原后回到过氧化物生产装置进行循环利用则不失为一种因地制宜生产 PO 的有效方法。

该法对于生产苯酚和丙酮的生产厂来说具有更为特殊的实际意义, 只需将生产苯酚和丙酮的原料 CHP 拿来使用即可, 同时可以根据市场情况的变化, 灵活调节 PO、苯酚和丙酮的产量, 以达到经济效益的最大化。

1.1.3 间接氧化法

自从 1980 年代以来, 随着 TS-1 分子筛和磷钨杂多酸等催化剂的出现和应用, 以安全浓度的 H_2O_2 为氧化剂的烯烃环氧化反应引起了人们的重视^[17]。

用 H_2O_2 生产环氧丙烷(PO)工艺的优势在于过程简单和环境友好。但同时也存在产物环氧丙烷易遇水开环形成二醇而降低选择性、 H_2O_2 成本较高、 H_2O_2 的储运及使用环节具有安全隐患等固有缺陷。

目前国内外都在用廉价的模板剂替代 TPAOH 以及改变钛硅水

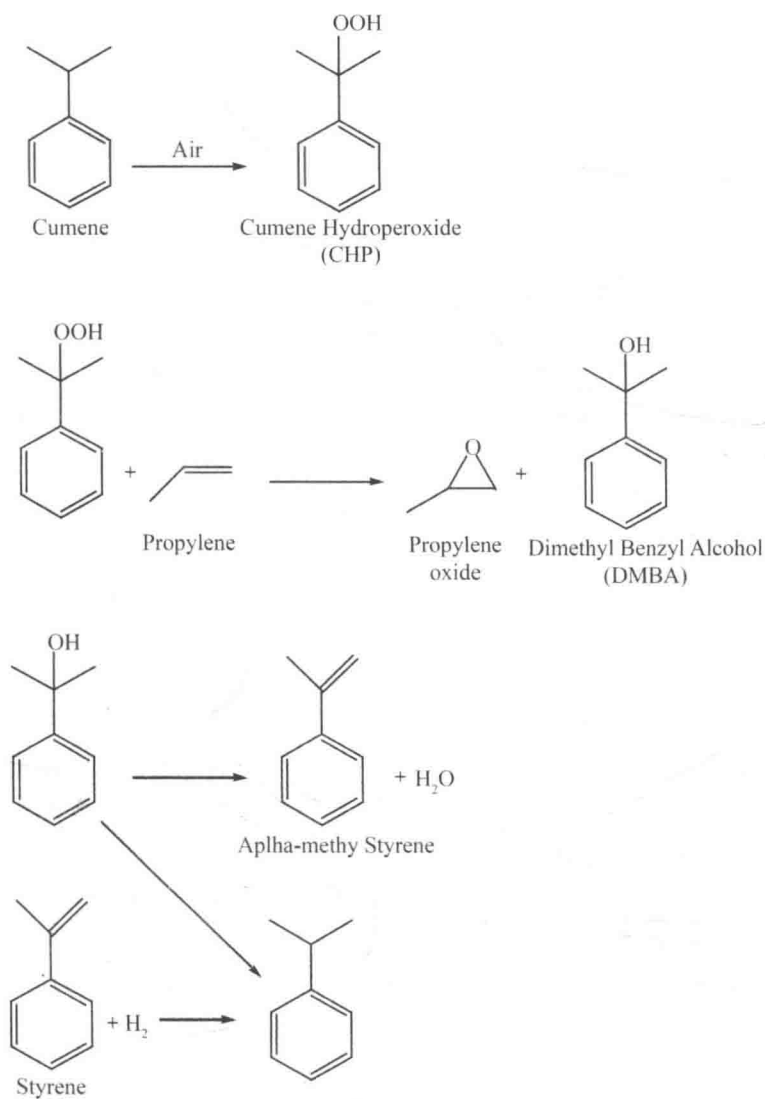


图 1.2 CHP 法工艺路线

解匹配方面开展了大量的研究工作，高焕新^[18-19]、许锡恩^[20-21]等取得了一定的成果。

王祥生、郭新闻和李钢等在 TS-1 分子筛的制备方法、原料组成和分子筛的性能对反应的影响、催化反应工艺条件及催化反应动力学、催化剂失活与再生等方面都做了系统和卓有成效的工作,取得了一系列很有价值的成果^[22-23]。该研究小组首次采用多种手段表征了四丙基铵离子(TPA^+)唯一有效的模板作用,从分子水平上阐明了在水热法合成 TS-1 中 TPA^+ 的模板作用,实现了用廉价 TPABr 代替 TPAOH 作为模板剂,建立了简便的合成体系和方法,使模板剂用量降低至理论值;随之在 5 m^3 规模上制备了重复性较好的 TS-1,使其成为工业沸石^[24]。

最近,大连化学物理研究所奚祖威教授等^[25]发明了一种反应控制相转移催化剂,并将该催化剂与蒽醌法生产 H_2O_2 的工艺结合起来生产 PO,取得了较好的效果。该技术利用 2-乙基蒽醌/2-乙基蒽氢醌循环氧化还原生产 H_2O_2 ,生成的 H_2O_2 在磷钨杂多酸催化剂 $[\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3[\text{PO}_4(\text{WO}_3)_4]$ 上将丙烯氧化成 PO,在 65°C 下反应 5h, PO 选择性及 2-乙基蒽氢醌转化率分别为 94% 和 91%。更为有意义的是,该杂多酸催化剂在 H_2O_2 存在时,溶于反应体系呈现均相催化剂特征,一旦 H_2O_2 用完,催化剂则以固体形式从反应体系沉淀出来,具有均相催化和多相催化的双重优点。该技术无污染,无联产品,经济合理,具有良好的工业应用前景,但把该技术推向工业化应用时,仍有许多具体的技术问题需要解决^[26]。

1.1.4 分子氧环氧化法

目前,银作为主要活性组分的催化体系仍是分子氧环氧化丙烯研究的重要方向。Arco 公司在 1997—2000 年公开发表多项专利,研究了载体、助剂及原料气抑制剂对催化剂性能的影响^[27-29]。在其所制备的 Cl^- 改性的碳酸钙负载 Ag 催化剂上,当原料气中含有 NO、 EtCl 和 CO_2 时, C_3H_6 的转化率为 1.5%, PO 选择性达 64%。卢冠忠等制备了 NaCl 改性的非负载 Ag 催化剂,用空气作氧化剂,在原料气中不添加任何抑制剂的情况下得到了 18.6% 的丙烯转化率和 33.4% 的 PO 选择性^[30]。鲁继青等制备了类似的 NaCl 改性非负载型 Ag 催化剂,在相似的反应条件下,丙烯转化率和 PO 选择

性分别为 12.4% 和 31.6%^[31]。李凤仪等研究了氯化稀土改性的 Ag-CaCO₃ 催化剂,发现稀土氯化物对提高 PO 的选择性有较好的作用^[32]。

最近,大连化学物理研究所李灿等^[33]报道了以铜为活性组分的 VCe_{1-x}Cu_x 催化剂,发现该材料也有一定的丙烯环氧化催化性能。

从这些结果可以看出,以分子氧作氧化剂的丙烯直环氧化由于受 α -H 活泼性的影响,PO 收率很低,离工业化要求相差较远。

综上所述,氯醇法虽然目前仍然占据相当大的市场比例,但是其高污染和易腐蚀的固有缺陷使该方法正在逐渐失去其发展的优势,必将被更先进的工艺技术所取代。共氧化法技术成熟,在市場中的比例逐渐升高,在有效解决其联产物市场问题的前提下该技术具有更广阔的市场前景。其中的 CHP 法是值得关注的新技术,如果能够兼顾原料的便利和工艺的集成优化,该方法是最有发展前途的技术。TS-1 双氧水法首先需要解决的问题是降低催化剂的成本和提高催化剂制备的重复性能。另外,与其他的使用双氧水的方法一样,双氧水的运输安全、成本是影响其发展的关键技术问题。其他的方法,尤其是分子氧环氧化法,是真正意义上的绿色和经济型技术,只有在深入研究其反应本质和机理的基础上,开发出高性能的催化剂,才有望使该方法在工业生产中得以实现。

1.2 环氧环己烷生产技术发展

环氧环己烷,又名氧化环己烯(简称 CHO),是一种带香味的无色或淡黄色液体,沸点为 129℃,相对密度 0.966,不溶于水,能与乙醇、丙酮、醚等挥发性物质相溶,易燃、易挥发、无腐蚀性^[34]。CHO 用途非常广泛,是重要的有机合成中间体,可以用于制备农药克螨特、己二酸、尼龙 66、环氧类涂料、橡胶促进剂、阻燃剂、染料、药物,也可用于生产高分子调节剂、表面活性剂等。同时,它还是一种溶解能力很强的有机溶剂。另外,由于 CHO 分子结构中十分活泼的环氧基的存在,使其能与氨、胺、酚、醇和羧酸等物质反应而生成一系列的化合物,这些化合物都有很高