

磷钨杂多酸盐/SiO₂ 可逆负载催化剂催化氯丙烯 环氧化制环氧氯丙烷

赵公大, 李 军, 张恒耘, 吕 迎, 奚祖威, 高 爽

(中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁大连 116023)

摘要: 通过原位负载法合成了一种新的具有可逆负载特性的磷钨杂多酸盐/SiO₂ 催化剂, 并应用于氯丙烯环氧化反应。在反应温度 65 ℃ 的条件下, 系统研究了原位负载过程中反应时间、调节剂 Na₂HPO₄ 用量、烯烃/H₂O₂ 摩尔比和硅烷化硅胶粒度大小等因素对环氧化反应的影响, 并考察了催化剂的循环使用效果。实验结果表明, 在适宜的反应条件下, 初始反应环氧氯丙烷的产率达 86.5%, 催化剂循环使用 3 次, 催化活性基本保持不变。

关键词: 磷钨杂多酸盐; 可逆负载催化剂; 氯丙烯; 环氧化; 环氧氯丙烷

中图分类号: O643 文献标识码: A

Epoxidation of Allyl Chloride to Epichlorohydrin by Reversibly Supported Catalyst Heteropolyphosphatungstates/SiO₂

ZHAO Gongda, LI Jun*, ZHANG Hengyun, LÜ Ying, XI Zuwei, GAO Shuang*

(Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China)

Abstract: The epoxidation of allyl chloride to epichlorohydrin was investigated using a new reversibly supported catalyst, heteropolyphosphatungstates/silanized silica gel, which was generated in situ in the epoxidation reaction. The effects of reaction time, Na₂HPO₄ amount, ratio of allyl chloride to H₂O₂, and particle size of silanized silica gel were examined at a reaction temperature of 65 ℃. The results showed that the epichlorohydrin yield of the initial epoxidation reaction reached 86.5% under the optimized reaction conditions. The catalyst could be reused three times without significant loss of catalytic activity.

Key words: heteropolyphosphatungstate; reversibly supported catalyst; allyl chloride; epoxidation; epichlorohydrin

环氧氯丙烷是一种重要的石油化工产品, 主要用于生产环氧树脂和合成甘油。2006 年世界上环氧氯丙烷的总生产能力约为 140 万吨/年, 并且需求增长较快。目前, 我国的生产能力为 11 万吨/年, 产量仅能满足国内消费的 50% 左右。截至 2006 年 11 月, 我国环氧氯丙烷进口量已达 13.7 万吨, 同比增长 32.6%, 缺口很大。环氧氯丙烷的生产方法主要有氯醇法和烯丙醇法^[1]。氯醇法的缺点是设备腐蚀

及环境污染严重。烯丙醇法虽然污染问题较氯醇法有所减轻, 但工艺流程长, 投资费用高。目前世界上 90% 以上的环氧氯丙烷采用氯醇法生产。因此, 开发出新的绿色生产工艺以取代旧工艺, 是一个具有巨大潜力的研究方向。

氯丙烯直接环氧化是制取环氧氯丙烷最理想的方法。以环境友好的 H₂O₂ 为氧源是近年来烯烃催化环氧化的研究热点之一^[2]。烯烃环氧化是亲电反

收稿日期: 2007-10-12.

联系人: 高 爽. Tel: (0411) 84379248; E-mail: sgao@dicp.ac.cn. 李 军. Tel: (0411) 84379796; E-mail: junli@dicp.ac.cn.

基金来源: 国家自然科学基金(20233050, 20643006); 国家重点基础研究发展计划(973 计划, 2003CB615805); 大连市优秀青年科技人才基金(2005 J22 JH034); 教育部留学回国人员科研启动基金。

应,氯丙烯中氯原子的强拉电子效应使得氯丙烯的双键较难环氧化.因此关于氯丙烯催化环氧化制环氧氯丙烷的报道并不多.目前,具有工业应用前景的研究路线是以 H_2O_2 为氧源的钛硅分子筛催化法和磷钨杂多酸盐催化法.

Clerici 等^[3]和 Gao 等^[4]报道了以甲醇为溶剂,TS-1 分子筛为催化剂, H_2O_2 为氧源的氯丙烯环氧化制环氧氯丙烷.在 Clerici 等^[3]的研究工作中,45 °C 下反应 30 min, H_2O_2 转化率达 98%,环氧氯丙烷选择性(对 H_2O_2)为 92%.虽然 TS-1 分子筛可循环使用,但由于催化剂成本较高,而且甲醇溶剂用量较大,因而至今尚未见工业应用.Wang 等^[5]报道了以乙腈和甲醇为溶剂,Ti-MWW 催化剂催化氯丙烯环氧化制环氧氯丙烷,得到了较好的结果,氯丙烯的转化率为 93%,环氧氯丙烷的选择性达 93%.Venturello 等^[6,7]曾报道了以 $[(C_8H_{17})_3NCH_3]_3[PO_4(WO)_2]_4$ 为均相催化剂,以 H_2O_2 为氧源的氯丙烯环氧化反应,在苯/水两相体系中回流 2.5 h,环氧氯丙烷的收率为 85%.Sun 等^[8]报道了以 $[\pi-C_5H_5NC_{16}H_{33}]_3[PW_4O_{16}]$ 为催化剂,以甲苯和磷酸三丁酯为溶剂,用分子氧氧化蒽醌生成的过氧化氢为氧源,在 75 °C 条件下反应 1.5 h,环氧氯丙烷的收率为 80.5%.上述多相或均相氯丙烯环氧化催化体系均使用了大量溶剂.随着人们对环境的日益关注以及绿色化学的发展,无溶剂下的高选择性反应成为重要的研究课题.

2006 年本研究组^[9]设计合成了一种可逆负载催化剂(reversibly supported catalyst,简称 RSC),实现了在无有机溶剂存在的条件下,以 H_2O_2 为氧源高选择性地催化氯丙烯环氧化制环氧氯丙烷.该催化剂既保持了多相催化剂颗粒均匀、机械强度大和易分离回收循环使用的优点,又具有均相催化剂反应条件温和、活性和选择性好的特点.在此基础上,本文提出了一种磷钨杂多酸盐/ SiO_2 可逆负载催化剂的原位合成方法,即磷钨杂多酸盐催化剂在 H_2O_2 作用下进行均相反应,待反应结束后负载至 SiO_2 载体表面.本文系统研究了可逆负载催化剂原位负载过程中反应时间、调节剂 Na_2HPO_4 用量、烯炔/ H_2O_2 摩尔比和硅烷化硅胶粒度大小等条件对催化氯丙烯环氧化反应的影响,并考察了催化剂的循环使用性能.

1 实验部分

1.1 磷钨杂多酸盐/ SiO_2 可逆负载催化剂的原位

合成

按文献[9]方法制备硅烷化硅胶载体(50~120 目,比表面积为 $353.4 \text{ m}^2/\text{g}$),按文献[8]中催化剂 M 的类似合成方法制备磷钨杂多酸季铵盐催化剂.反应前,将合成的硅烷化硅胶载体和磷钨杂多酸季铵盐催化剂加入到反应体系中.当反应结束时,磷钨杂多酸季铵盐催化剂自动负载到硅烷化硅胶载体表面,用石油醚洗涤 2 次,干燥,得到白色固体催化剂,记为 Cat/ SiO_2 (I).

作为对比,按文献[9]方法制备磷钨杂多酸盐/ SiO_2 可逆负载催化剂,记为 Cat/ SiO_2 (II).

1.2 氯丙烯环氧化反应及催化剂的循环使用

在玻璃反应瓶中依次加入一定量的氯丙烯(购自 Alfa-Aesar),50.8% H_2O_2 溶液、催化剂、调节剂 Na_2HPO_4 和内标物乙酸丁酯,密封后搅拌加热,于 65 °C 下反应至设定时间.反应结束后,冷却至室温,取上层清液进行产物分析,下层析出的催化剂经离心分离,用石油醚洗涤 2 次,红外灯下烘干,计算催化剂的回收率.烘干后的催化剂进行循环反应.

反应液中的反应物和反应产物使用 Agilent 6820 型气相色谱仪通过内标法进行定量分析.载气为高纯氮,不锈钢 SE-30 填充柱,氢火焰离子化检测器.柱温为 110 °C,进样器温度为 250 °C,检测器温度为 250 °C.

2 结果与讨论

2.1 反应条件的影响

根据对磷钨杂多酸盐催化水油两相条件下氯丙烯环氧化反应的研究结果^[10],确定反应温度为 65 °C.实验考察了其它反应条件对原位负载的可逆负载催化剂(Cat/ SiO_2 (I))上氯丙烯环氧化合成环氧氯丙烷反应的影响,结果见表 1.

从反应时间对环氧化反应的影响(表 1 反应 1~3)可见,反应 1.5 h 时环氧氯丙烷的产率和催化剂回收率最高,分别为 81.7% 和 90.2%.随着反应时间的延长,产率和催化剂回收率都有所下降.产率下降可能是由于反应时间延长,促进了环氧化产物的水解,而回收率下降可能是反应搅拌时间过长载体受磨损所致.

为了抑制环氧化产物的水解,在体系中加入弱碱性的 Na_2HPO_4 作为调节剂.从表 1 反应 4~7 可见,加入 0.02 g Na_2HPO_4 时产率(80.3%)最高,而加入 0.06 g 调节剂时,产率(71.1%)下降较多.这

表 1 反应条件对原位合成的磷钨杂多酸盐/SiO₂ 可逆负载催化剂上氯丙烯环氧化反应的影响Table 1 Effect of reaction conditions on epoxidation of allyl chloride to epichlorohydrin over the in situ generated reversibly supported catalyst, heteropolyphosphatotungstates/SiO₂ (Cat/SiO₂(I))

Run	Reaction time (h)	Na ₂ HPO ₄ amount (g)	Allyl chloride:50.8% H ₂ O ₂ molar ratio	SiO ₂ particle size (mesh)	Yield (%)	Catalyst recovery (%)
1	1.5	0.02	6:1	50-70	81.7	90.2
2	2.5	0.02	6:1	50-70	80.3	89.3
3	4.0	0.02	6:1	50-70	78.1	84.8
4	2.5	0	6:1	50-70	79.4	—
5	2.5	0.02	6:1	50-70	80.3	89.3
6	2.5	0.04	6:1	50-70	79.0	80.1
7	2.5	0.06	6:1	50-70	71.1	—
8	2.5	0.02	4:1	50-70	79.2	75.7
9	2.5	0.02	6:1	50-70	80.1	89.3
10	2.5	0.02	8:1	50-70	83.5	91.7
11	2.5	0.02	6:1	50-70	80.3	89.3
12	2.5	0.02	6:1	80-120	86.5	95.7

Reaction conditions: SiO₂ 0.38 g, catalyst 0.38 g, 50.8% H₂O₂:catalyst molar ratio = 100:1, 65 °C.

The yield of epichlorohydrin was based on H₂O₂.

是由于 Na₂HPO₄ 加入量过多导致水相的 pH 增加, 降低了催化剂的反应活性。

表 1 中反应 8~10 为氯丙烯/H₂O₂ 摩尔比对环氧化反应的影响。可见, 环氧氯丙烷的产率和催化剂的回收率均随着氯丙烯/H₂O₂ 摩尔比的增加而升高。当氯丙烯/H₂O₂ 摩尔比为 8:1 时, 环氧氯丙烷的产率和催化剂回收率分别达到 83.5% 和 91.7%。这是因为氯丙烯用量的提高降低了油相环氧化产物的浓度, 抑制了其水解。

实验还考察了硅烷化硅胶粒度对环氧化反应的影响。由表 1 的反应 11~12 可见, 载体粒度对环氧化反应影响较大, 以 80~120 目硅烷化硅胶为载体的催化剂反应结果较好, 产率可达 86.5%。Kovalchuk 等^[11]的研究表明, 磷钨杂多酸季铵盐催化剂的活性与硅胶表面硅烷基化程度呈正比。相对于 50~70 目的载体, 80~120 目的硅烷化硅胶载体粒度小, 比表面积大, 硅烷化反应后有可能增加了硅胶颗粒的烷基化程度, 从而提高了反应活性。

2.2 可逆负载催化剂的循环使用效果

由表 1 可见, 在较佳的反应条件下, 原位合成的可逆负载催化剂 Cat/SiO₂(I) 表现了较高的反应活性, 初始反应的环氧氯丙烷产率最高达 86.5%。实验进一步考察了其循环使用性能, 表 2 列出了未负载的催化剂、Cat/SiO₂(I) 和 Cat/SiO₂(II) 催化剂的循环反应结果对比。可以看出, 相对于未负载的催化剂, 原位可逆负载催化剂 Cat/SiO₂(I) 具有较高的催化活性和稳定性。初始反应环氧氯丙烷产率达 86.5%, 两次循环反应后产率为 82.5%。而未负载的催化剂两次循环反应后环氧氯丙烷的产率降至 79.2%。可逆负载催化剂 Cat/SiO₂(I) 的循环反应结果明显优于未负载的催化剂, 说明载体起到了提高其相转移效率和增大催化剂利用率的作用。Cat/SiO₂(I) 催化剂达到了按文献[9]合成的可逆负载催化剂 Cat/SiO₂(II) 的水平, 而相比于 Cat/SiO₂(II) 的合成方法, Cat/SiO₂(I) 的原位合成法具有简单、廉价的优点。

表 2 磷钨杂多酸盐/SiO₂ 可逆负载催化剂在氯丙烯环氧化反应中的循环实验结果

Table 2 Recycling of the reversibly supported catalysts for the epoxidation of allyl chloride

Catalyst	Reaction time (h)	Allyl chloride:50.8% H ₂ O ₂ molar ratio	SiO ₂ particle size (mesh)	Yield (%)		
				Fresh catalyst	Recycle 1	Recycle 2
Unsupported	2.5	6:1	—	85.9	81.6	79.2
Cat/SiO ₂ (I)	2.5	6:1	80-120	86.5	84.2	82.5
Cat/SiO ₂ (II) ^a	2.5	6:1	80-120	85.5	84.3	83.6

Other reaction conditions are the same as in Table 1. The catalyst was reused without addition of fresh catalyst.

^a Prepared by the method described in Ref. [9].

3 结论

提出了一种磷钨杂多酸盐/SiO₂ 可逆负载催化剂的原位负载方法. 在较佳的氯丙烯环氧化反应条件下, 原位方法合成的磷钨杂多酸盐/SiO₂ 可逆负载催化剂的初始反应环氧氯丙烷产率达到 86.5%, 催化剂循环使用 3 次后其催化活性基本不变. 载体粒度对环氧化反应影响较大. 该催化剂兼具均相反应和多相反应的特点, 催化剂易于合成、回收并可循环使用.

参 考 文 献

- 1 Sinel G, Rieth R, Rowbottom K T. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 5th Ed. Weinheim: VCH, 1987. A9: 531
- 2 Lane B S, Burgess K. *Chem Rev*, 2003, **103**(7): 2457
- 3 Clerici M G, Ingllina P. *J Catal*, 1993, **140**(1): 71
- 4 Gao H X, Lu G X, Suo J S, Li S B. *Appl Catal A*, 1996, **138**(1): 27
- 5 Wang L L, Liu Y M, Xie W, Zhang H J, Wu H H, Jiang Y W, He M Y, Wu P. *J Catal*, 2007, **246**(1): 205
- 6 Venturello C, Alneri E, Ricci M. *J Org Chem*, 1983, **48**(21): 3831
- 7 Venturello C, D'aloisio R. *J Org Chem*, 1988, **53**(7): 1553
- 8 Sun Y, Xi Z W, Cao G Y. *J Mol Catal A*, 2001, **166**(2): 219
- 9 Li J, Zhao G D, Gao Sh, Lü Y, Li J, Xi Z W. *Org Process Res Dev*, 2006, **10**(5): 876
- 10 李健, 奚祖威, 高爽. 分子催化(Li J, Xi Z W, Gao Sh. *J Mol Catal (China)*), 2006, **20**(5): 395
- 11 Kovalchuk T, Sfihi H, Zaitsev V, Fraissard J. *J Catal*, 2007, **249**(1): 1