



## 超临界 CO<sub>2</sub> 条件下碱性添加物对大晶粒 TS-1 催化 丙烯环氧化反应的影响

张耀日<sup>1</sup>, 唐娜<sup>1</sup>, 吴玉龙<sup>2</sup>, 杨明德<sup>2</sup>

(1. 天津科技大学海洋科学与工程学院, 天津 300457; 2. 清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084)

**摘要:** 为解决在超临界 CO<sub>2</sub>(scCO<sub>2</sub>) 反应介质中, 大晶粒钛硅分子筛(TS-1)催化丙烯环氧化制备环氧丙烷(PO)的反应存在的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分解和环氧丙烷选择性较低等问题, 研究了添加氢氧化钠、碳酸氢钠、尿素和碳酸铵等碱性组分对反应的影响. 在加入各碱性组分后, 环氧丙烷选择性均有了不同程度的提高, 缓解了 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的分解及副产物生成, 在加入 0.054 1 mmol 碳酸铵后, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 转化率、PO 选择性和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 利用率分别达到了 98.7%、95.2% 和 94.3%.

**关键词:** 大晶粒 TS-1; 丙烯环氧化; 碱性添加剂; 超临界 CO<sub>2</sub>

中图分类号: TQ203.2 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2011)03-0016-04

## Effect of Alkaline Additive on Propylene Epoxidation Catalyzed by Large Grain Size TS-1 in Supercritical CO<sub>2</sub>

ZHANG Yao-ri<sup>1</sup>, TANG Na<sup>1</sup>, WU Yu-long<sup>2</sup>, YANG Ming-de<sup>2</sup>

(1. College of Marine Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China;  
2. Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** The propylene epoxidation catalyzed by large grain size TS-1 still existed some problems in supercritical CO<sub>2</sub>(scCO<sub>2</sub>) as reaction medium, such as decomposition of hydrogen peroxide and poor selectivity of PO. The effect of alkaline components on the reaction was systematically investigated. As a result, alkaline components had positive effect on the selectivity, they can decrease the decomposition of hydrogen peroxide and increase the selectivity of PO as well. 0.054 1 mmol (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> additive could raise the selectivity of PO, conversion and utilization of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> to 95.2%, 98.7% and 94.3% respectively.

**Keywords:** large grain size TS-1; propylene epoxidation; alkaline additive; supercritical CO<sub>2</sub>

自 1983 年 Taramasso 等<sup>[1]</sup>首次合成钛硅分子筛(TS-1)以来, 以 TS-1 为催化剂, 双氧水(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)为氧化剂的催化氧化反应由于具有条件温和、反应迅速及过程无污染等优点, 受到研究者的重视. Li 等<sup>[2]</sup>用四丙基溴化铵(TPABr)取代四丙基氢氧化铵(TPABOH)合成了大晶粒 TS-1 分子筛催化剂, 大晶粒 TS-1 成本大大降低(每克 TPAOH 的价格是 TPABr 价格的 4.6 倍)并且反应产物和催化剂易分离. 但是, 甲醇溶剂对丙烯溶解和扩散性能不佳, 致使 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 利用率( $u_{H_2O_2}$ )、转化率( $x_{H_2O_2}$ )不高, 并且大

晶粒 TS-1 反应路径长, 反应物分子难以从微孔扩散至活性位, 产物也难以从催化剂孔道中扩散出来, 加剧了副反应的发生. 这些都限制了该反应体系的进一步工业化应用.

超临界流体具有优良的溶解和传质性能, 其中超临界 CO<sub>2</sub>(scCO<sub>2</sub>) 是一种环境友好的溶剂, 具有无毒、不可燃及廉价等优点, 广泛地应用于萃取分离及催化反应中<sup>[3]</sup>. 本课题组以 scCO<sub>2</sub> 为溶剂, TS-1 为催化剂进行丙烯环氧化反应, 反应效果明显提高. 然而, 在 scCO<sub>2</sub> 介质中仍存在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 无效分解, 环氧丙

收稿日期: 2010-12-13; 修回日期: 2010-01-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20506011); 中国石油科技创新基金项目(2010D-5006-0406)

作者简介: 张耀日(1984—), 男, 河北石家庄人, 硕士研究生; 通信作者: 吴玉龙, 副教授, wylong@tsinghua.edu.cn.

烷(PO)与甲醇和H<sub>2</sub>O发生开环反应产生丙二醇(MME)和丙二醇单甲醚(PG)副产物,降低了H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>利用率和环氧丙烷选择性(*s*<sub>PO</sub>).因此,减少H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分解及PO开环副反应对发挥scCO<sub>2</sub>介质的优势具有重要意义.Laha等<sup>[4-5]</sup>将尿素引入TS-1催化苯乙烯环氧化反应中,起到了很好的缓冲作用,降低了H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分解,产物选择性提高了76%.Cheng等<sup>[6]</sup>发现在尿素和H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系中TS-1表现出很好的丙烯环氧化性能和稳定性,*x*<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>和*u*<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>都有明显提高.Clerici等<sup>[7]</sup>研究发现低浓度的碱性化合物能很好地抑制低碳烯烃环氧化时副反应的发生,从而提高环氧化物的产率.

本研究探讨了在scCO<sub>2</sub>介质下,用H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>作为氧化剂,大晶粒TS-1催化丙烯环氧化的反应.并引入不同碱性组分改善大晶粒TS-1催化丙烯环氧化性能,优化scCO<sub>2</sub>反应体系下的*s*<sub>PO</sub>和*u*<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>,并初步阐述了添加剂对scCO<sub>2</sub>反应体系的影响以及作用机理.

## 1 材料与方法

### 1.1 原料及试剂

TS-1按文献[8]的方法合成,粒径约为0.3 μm;质量分数30%的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液,国药集团化学试剂有限公司;丙烯,纯度高于99.5%,北京海谱气体有限公司;甲醇、氢氧化钠,分析纯,北京化工厂;碳酸氢钠、碳酸铵、尿素,分析纯,天津市光复科技发展有限公司.

### 1.2 催化剂表征

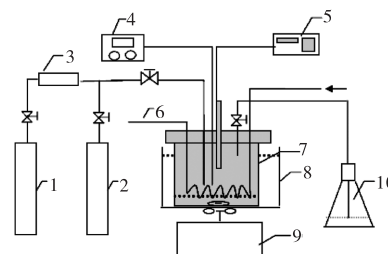
X射线衍射:XRD光谱在日本理学D/max-III A型X射线衍射仪上测定,Cu靶,管压30 kV,管电流30 mA,扫描速度2°/min,扫描范围为5°~60°.

电镜扫描:SEM所用仪器为日本电子株式会社的JSM-6490LV型扫描电子显微镜,电压1.0 kV,试样喷金处理后进行测试.

### 1.3 实验方法

scCO<sub>2</sub>介质中的丙烯环氧化反应实验装置流程图如图1所示.不锈钢反应釜经过钝化处理.在反应釜中加入的TS-1、质量分数30%的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>水溶液、甲醇分别占体系总质量的0.4%、3.0%、4.84%,封闭系统.打开通气阀通入0.65 MPa的丙烯,再通过定量管用减量法加入CO<sub>2</sub>至7.6~7.7 MPa(占体系总质量的91.7%).最后将反应釜放入恒温水浴装置中维持温度恒定,控温误差±0.2 °C,打开磁力搅拌,进行反应.待反应至确定时间后,停止搅拌并将反应釜置于

冰水浴中迅速降温,待温度降至0~5 °C时,打开放气阀进行缓慢减压,尾气里夹带的少量PO用甲醇进行收集.降至常压后,打开反应釜,将反应混合物放入离心机中离心5 min,分离出固体催化剂和液相,将液相取样进一步分析.



1.二氧化碳钢瓶;2.丙烯钢瓶;3.定量管;4.温度表;5.压力传感器;6.冷却循环水;7.高压反应釜;8.超级恒温水浴装置;9.磁力搅拌器;10.锥形瓶

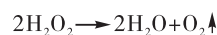
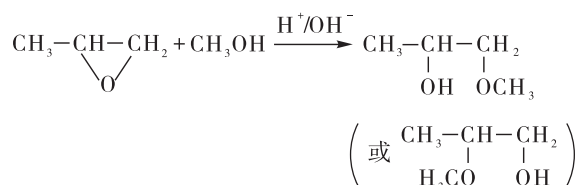
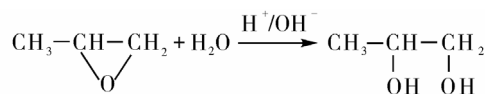
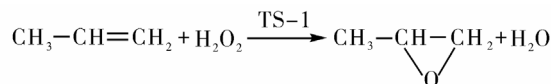
图1 超临界催化反应实验装置流程图

Fig.1 Experimental apparatus of catalytic reaction in supercritical flow

### 1.4 分析计算

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度用间接碘量法测定;液相中各组分的质量用GC-7890 II型气相色谱仪(上海天美仪器有限公司生产)测定,2 m × Φ2 mm 不锈钢填充柱,固定相为Propark Q. N<sub>2</sub>载气,流量60 mL/min.柱温180 °C,进样器温度200 °C, FID检测器温度230 °C.

在反应体系中,存在的反应式如下:



*x*<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>、*s*<sub>PO</sub>、*y*<sub>PO</sub>(环氧丙烷收率)和*u*<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>的计算式如下:

$$x_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{n'_{\text{H}_2\text{O}_2} - n_{\text{H}_2\text{O}_2}}{n'_{\text{H}_2\text{O}_2}}$$

$$s_{\text{PO}} = \frac{n_{\text{PO}}}{n_{\text{PO}} + n_{\text{MME}} + n_{\text{PG}}}, y_{\text{PO}} = \frac{n_{\text{PO}}}{n'_{\text{H}_2\text{O}_2}}$$

$$u_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{n_{\text{PO}} + n_{\text{MME}} + n_{\text{PG}}}{n'_{\text{H}_2\text{O}_2} X_{\text{H}_2\text{O}_2}}$$

式中:  $n'_{\text{H}_2\text{O}_2}$  指反应前  $\text{H}_2\text{O}_2$  的物质的量;  $n_{\text{H}_2\text{O}_2}$ 、 $n_{\text{PO}}$ 、 $n_{\text{MME}}$ 、 $n_{\text{PG}}$  分别是反应结束后  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{PO}$ 、 $\text{MME}$  和  $\text{PG}$  的物质的量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂表征

图 2 为大晶粒 TS-1 扫描电镜图. 从图 2 中可以看出, 大晶粒 TS-1 基本呈立方体, 其晶粒尺寸约为  $1.0 \mu\text{m} \times 2.0 \mu\text{m} \times 6 \mu\text{m}$ .

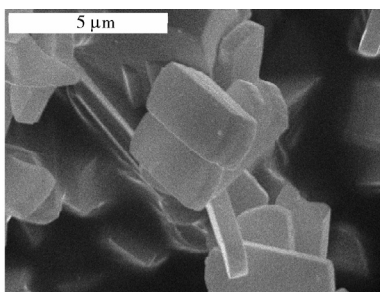


图 2 大晶粒 TS-1 扫描电镜图  
Fig.2 SEM of large grain TS-1

图 3 是大晶粒 TS-1 的 XRD 谱图. 从图中可以看出, 大晶粒 TS-1 具有很高的结晶度, 在  $2\theta = 7^\circ \sim 9^\circ$  的双重峰和  $23^\circ \sim 25^\circ$  的三重峰是 TS-1 分子筛具有 MFI 拓扑结构的特征峰。

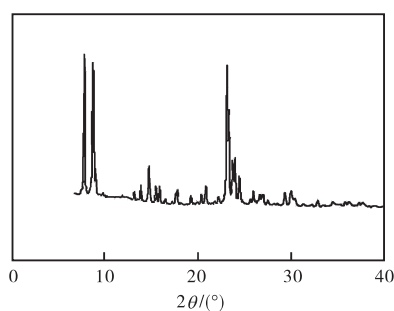


图 3 大晶粒 TS-1 的 XRD 谱图  
Fig.3 XRD of large grain TS-1

### 2.2 $\text{scCO}_2$ 介质下丙烯环氧化反应

按照 1.3 节的实验方法, 考察了  $\text{scCO}_2$  和甲醇两种反应介质对丙烯环氧化反应的影响, 结果见表 1. 反应温度相同时,  $\text{scCO}_2$  介质中的反应结果要比在甲醇介质中有很大提高, 一方面由于  $\text{scCO}_2$  具有优异的溶解和传质性能, 可以将丙烯充分溶解在其中, 使

反应底物快速扩散到 TS-1 活性位上进行反应, 消除了气-液和表面传质阻力; 另一方面,  $\text{H}_2\text{O}_2$  会与  $\text{CO}_2$  发生反应生成过碳酸根离子, 该离子可以促进丙烯环氧化反应的进行<sup>[9-10]</sup>. 当温度升高到  $40^\circ\text{C}$  时,  $s_{\text{PO}}$  和  $u_{\text{H}_2\text{O}_2}$  开始下降, 因为较高的反应温度可以促进  $\text{PO}$  开环副反应的发生, 并且在高温下  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解也会加剧, 导致了相对较低的  $s_{\text{PO}}$  和  $u_{\text{H}_2\text{O}_2}$ . 在最佳反应条件下,  $\text{scCO}_2$  介质中  $\text{PO}$  的收率比在传统甲醇介质中提高了 33.4%, 达到了 83.5%, 仍然有部分  $\text{PO}$  因副反应而生成其他副产物. 因此, 在  $\text{scCO}_2$  体系中引入碱性组分对丙烯环氧化反应进一步优化。

表 1 反应介质对丙烯环氧化的影响

Tab.1 Effect of reaction medium on epoxidation of propylene

溶剂	温度/ $^\circ\text{C}$	$X_{\text{H}_2\text{O}_2}$ /%	$s_{\text{PO}}$ /%	$u_{\text{H}_2\text{O}_2}$ /%	$y_{\text{PO}}$ /%
$\text{scCO}_2$	30	91.7	93.1	77.6	66.2
	40	99.5	90.1	93.1	83.5
	50	100	85.4	87.2	74.5
	60	100	78.4	82.1	64.4
甲醇	40	85.7	72.2	73.4	45.4
	50	94.6	68.3	77.6	50.1
	60	97.5	59.4	80.5	46.6

### 2.3 碱性组分对丙烯环氧化反应的影响

在  $\text{scCO}_2$  介质中大晶粒 TS-1 催化丙烯环氧化反应基础上, 研究了碱性组分对丙烯环氧化反应的影响, 在 1.3 节描述的实验过程中分别加入 0.008 mmol  $\text{NaOH}$ 、0.025 mmol  $\text{NaHCO}_3$ 、0.017 6 mmol 尿素和 0.054 mmol  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . 表 2 分别列出了引入 4 种碱性组分后丙烯环氧化反应的最佳结果。

表 2 碱性组分对丙烯环氧化反应的影响

Tab.2 Effect of alkaline additives on propylene epoxidation

反应介质	$X_{\text{H}_2\text{O}_2}$ /%	$s_{\text{PO}}$ /%	$u_{\text{H}_2\text{O}_2}$ /%	$y_{\text{PO}}$ /%
$\text{scCO}_2$	99.5	90.1	93.1	83.5
$\text{scCO}_2 + \text{NaHCO}_3$	99.6	95.3	88.7	84.2
$\text{scCO}_2 + \text{NaOH}$	100	93.8	83.7	78.5
$\text{scCO}_2 + \text{尿素}$	96.4	94.4	93.8	85.4
$\text{scCO}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	98.7	95.2	94.3	88.6

从表 2 中可看出, 加入碱性组分对环氧化反应有不同程度的积极影响, 均提高了目标产物  $\text{PO}$  的选择性.  $\text{NaOH}$  和  $\text{NaHCO}_3$  的加入, 可以中和部分 TS-1 表面的酸性, 从而减少了因 TS-1 上酸性位而产生的  $\text{PO}$  开环副反应. 然而, 碱性环境有助于加速  $\text{H}_2\text{O}_2$  的

无效分解,使得 $u_{\text{H}_2\text{O}_2}$ 大大降低.比较加入NaOH和NaHCO<sub>3</sub>后的反应结果可以发现,碱性越强越不利于提高PO的收率,因此可以用碱性较弱的盐作为添加剂.加入尿素和(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>更有利于环氧化反应的进行, $s_{\text{PO}}$ 、 $u_{\text{H}_2\text{O}_2}$ 和 $y_{\text{PO}}$ 均有了提高.这是因为尿素和(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>在反应体系中不仅可以中和一部分酸性减少副反应,还能与H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>结合,起到缓冲剂的作用<sup>[5]</sup>,在反应过程中逐渐将H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>释放到反应体系中,减少了H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的无效分解,提高了 $u_{\text{H}_2\text{O}_2}$ .综合考虑,尿素和(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>的效果优于NaOH和NaHCO<sub>3</sub>,而(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>效果最佳,使环氧丙烷的收率提高到了88.6%.通过添加(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>等组分可基本解决scCO<sub>2</sub>介质中TS-1催化丙烯环氧化反应由于PO开环副反应和H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的分解所造成的PO选择性不高的问题,也提高了H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>利用率,减少了自身分解.

### 3 结 论

(1)超临界二氧化碳反应介质中,大晶粒TS-1催化丙烯环氧化制备环氧丙烷的反应结果要优于传统甲醇介质.在最佳反应条件下,超临界CO<sub>2</sub>体系中 $s_{\text{PO}}$ 、 $u_{\text{H}_2\text{O}_2}$ 和 $y_{\text{PO}}$ 比甲醇介质中的分别提高了21.7%、15.5%和33.4%.

(2)NaOH、NaHCO<sub>3</sub>、尿素和(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>等碱性添加剂的加入可以中和scCO<sub>2</sub>体系的酸性,减少PO的开环副反应,从而提高 $s_{\text{PO}}$ .但它们的碱性会加速H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的分解,不利于反应.

(3)尿素和(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>在反应体系中可以促进H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>有效利用,减少其无效分解,提高 $u_{\text{H}_2\text{O}_2}$ .综合考虑,(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>效果最佳.加入适量(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>后, $x_{\text{H}_2\text{O}_2}$ 、 $s_{\text{PO}}$ 、 $u_{\text{H}_2\text{O}_2}$ 和 $y_{\text{PO}}$ 分别达到98.7%、95.2%、94.3%和88.6%, $s_{\text{PO}}$ 、 $u_{\text{H}_2\text{O}_2}$ 和 $y_{\text{PO}}$ 比在纯超临界最优条件下分别提高了5.1%、1.2%和5.1%.与甲醇体系相比,添加(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>的超临界体系 $s_{\text{PO}}$ 、 $u_{\text{H}_2\text{O}_2}$ 和 $y_{\text{PO}}$ 分别提高了26.8%、16.7%和39.3%,进一步凸显了引入scCO<sub>2</sub>介质对反应的促进作用.

### 参考文献:

- [1] Taramasso M, Perego G, Notari B. Preparation of porous crystalline synthetic material comprised of silicon and titanium oxides: US, 4410501 [P]. 1983-10-18.
- [2] Li G, Wang X S, Yang H S, et al. Effect of sodium ions on propylene epoxidation catalyzed by titanium silicalite[J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 218(1/2): 31-38.
- [3] 聂凌鸿,周如金,彭华松,等.超临界二氧化碳的应用研究[J].林产化工通讯,2003,37(3):29-34.
- [4] Laha S C, Kumar R. Selective epoxidation of styrene to styrene oxide over TS-1 using urea-hydrogen peroxide as oxidizing agent[J]. Journal of Catalysis, 2001, 204(1): 64-70.
- [5] Laha S C, Kumar R. Highly selective epoxidation of olefinic compounds over TS-1 and TS-2 redox molecular sieves using anhydrous urea-hydrogen peroxide as oxidizing agent[J]. Journal of Catalysis, 2002, 208(2): 339-344.
- [6] Cheng W G, Wang X S, Li G, et al. Highly efficient epoxidation of propylene to propylene oxide over TS-1 using urea + hydrogen peroxide as oxidizing agent [J]. Journal of Catalysis, 2008, 255(2): 343-346.
- [7] Clerici M G, Ingallina P. Epoxidation of lower olefins with hydrogen peroxide and titanium silicalite[J]. Journal of Catalysis, 1993, 140(1): 71-83.
- [8] Clerici M G, Bellussi G, Romano U. Synthesis of propylene oxide from propylene and hydrogen peroxide catalyzed by titanium silicalite[J]. Journal of Catalysis, 1991, 129(1): 159-167.
- [9] Richardson D E, Yao H R, Frank K M, et al. Equilibria, kinetics, and mechanism in the bicarbonate activation of hydrogen peroxide: oxidation of sulfides by peroxy-monocarbonate[J]. Journal of the American Chemical Society, 2000, 122(8): 1729-1739.
- [10] Yao H R, Richardson D E. Epoxidation of alkenes with bicarbonate-activated hydrogen peroxide[J]. Journal of the American Chemical Society, 2000, 122(13): 3220-3221.