

Study on the Process of Epoxidation of Liquid Propylene by Reaction-Controlled Phase Transfer Catalyst

Fangfang Huang¹, Yonghong Qi¹, Hanxi Shen¹, Shuang Gao², Ligang Shi¹, Yanni Jing¹

¹Shaanxi Key Laboratory of Oil Fine Chemicals, Shaanxi Research Design Institute of Petroleum and Chemical Industry, Xi'an Shaanxi

²Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian Liaoning
Email: hff520703@126.com

Received: Jul. 27th, 2015; accepted: Aug. 11th, 2015; published: Aug. 17th, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

When using aqueous hydrogen peroxide as oxidant, the process of the reaction of the liquid propylene epoxidation by reaction-controlled phase transfer catalyst was studied in the organic solvent including reaction-controlled phase transfer catalyst and H₂O₂; the effects of reaction temperature, the ratio of raw materials, reaction time and H₂O₂ concentration on the epoxidation were investigated. Under the reaction condition, the stability of H₂O₂ and the phase transformation of the catalyst were also researched. On the basis, the reaction kinetics was explored preliminarily. The results showed that the reaction rate increased with increasing temperature; the optimal reaction temperature was 60°C considering the factor of H₂O₂ decomposition; the reaction time can be controlled at about 100 min; the mole rate of raw material ($n_{PP} : n_{H_2O_2}$ (mole)) was 3:1; the catalytic activity was closely related to its phase transition; when the dosage of catalyst was 0.3%, the concentration of H₂O₂ in 1.8 - 2.2 mmol/g was appropriate. The reaction rate equation was established according to the reaction equilibrium. The order and the rate constant of reaction of epoxy propane were calculated using the MATLAB program.

Keywords

Reaction-Controlled Phase-Transfer Catalysis, Propylene, Epoxidation, Propylene Oxide, Reaction Kinetics

反应控制相转移催化液相丙烯环氧化工艺研究

黄方方¹, 齐永红¹, 沈寒晰¹, 高爽², 史李刚¹, 景艳妮¹

¹陕西省石油化工研究设计院, 陕西省石油精细化学品重点实验室, 陕西 西安

²中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连

Email: hff520703@126.com

收稿日期: 2015年7月27日; 录用日期: 2015年8月11日; 发布日期: 2015年8月17日

摘要

在含有反应控制相转移催化剂及 H_2O_2 的均相有机体系中, 以 H_2O_2 为氧源, 研究反应控制相转移催化液体丙烯(PP)环氧化制备环氧丙烷(PO)的反应过程, 考察了反应温度、反应时间、原料配比、 H_2O_2 浓度对反应的影响; 并进行了反应条件下 H_2O_2 的稳定性考察及反应过程中催化剂相变规律的探讨, 在此基础上初步进行反应动力学探索。结果表明: 反应速率随温度的升高而增加, 但综合考虑 H_2O_2 的分解因素, 以 $60^\circ C$ 为最佳, 反应时间控制在100 min左右为宜, 最佳原料配比($n_{PP} : n_{H_2O_2}$ (摩尔比))为3:1, 催化剂的催化性能与其相变状况密切相关, 催化剂加量为0.3%时, H_2O_2 浓度以1.8~2.2 mmol/g为宜; 根据反应平衡建立了反应动力学速率方程, 并通过matlab编程, 确定了丙烯环氧化反应的反应级数及速率常数。

关键词

反应控制相转移催化, 丙烯, 环氧化, 环氧丙烷, 反应动力学

1. 引言

环氧丙烷(PO)是重要的大宗化学中间体之一, 在丙烯衍生物中, 环氧丙烷消费量仅次于聚丙烯和丙烯腈。近年来, 以 H_2O_2 为氧源, 进行烯烃环氧化绿色合成为一项新兴清洁生产技术, 与传统的氯醇法、共氧化法工艺技术相比, 过氧化氢直接氧化技术在经济、环境以及未来发展等方面具有独特的竞争优势, 因此, 该工艺在今后一段时期, 将成为新建PO装置主要采用的生产工艺, 该工艺具有代表性的催化剂主要有TS-1及磷钨杂多酸季铵盐反应控制相转移催化剂。

1983年, 意大利的Taramasso等[1]首次报道合成了钛硅分子筛(TS-1), TS-1催化 H_2O_2 一步氧化丙烯制环氧丙烷是其重要的反应。其优势在于过程简单、环境友好, 反应可在较低的温度下进行, 其选择性高, 但该反应为一复杂反应过程, 丙烯环氧化生成的环氧丙烷会进一步与溶剂甲醇反应生成副产物; 奚祖威等[2]-[6]将反应控制相转移催化剂与蒽醌法生产 H_2O_2 工艺相耦合催化氧化丙烯生产PO, 为绿色生产PO提供了一种崭新的工艺技术和研究思路。

本文以磷钨杂多酸季铵盐为催化剂, 液相丙烯为原料, 在自行设计的可视环氧化装置上进行丙烯环氧化反应, 考察催化剂的相变规律及其它影响反应的因素, 并进行动力学研究, 深入了解反应进程, 可望在后期的连续化工业放大中有一定帮助。

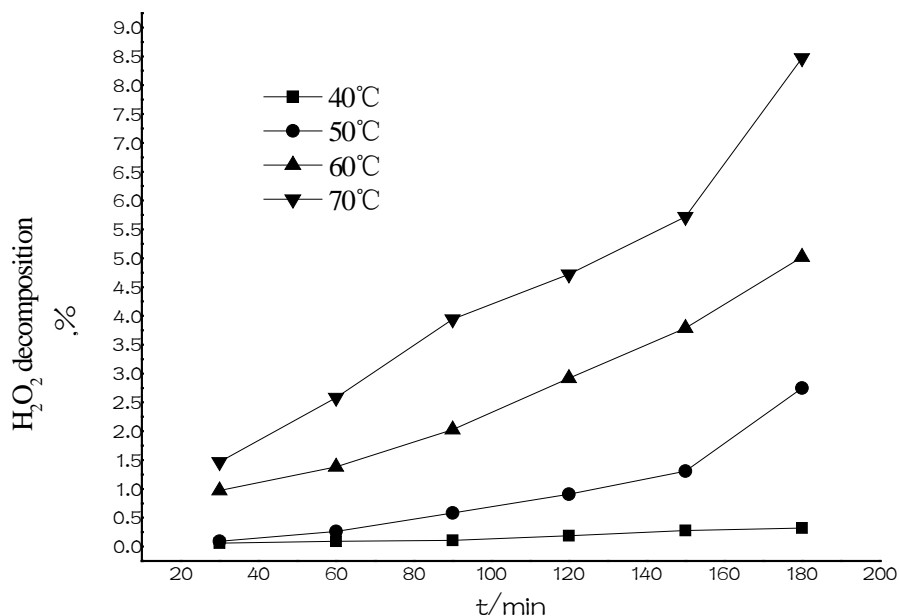


Figure 1. The stability of the homogeneous organic system with catalyst and H_2O_2 under different temperature

图 1. 不同温度下含 H_2O_2 及催化剂均相有机体系的稳定性

温度后，分解率逐渐增大，70℃ 3 h 时 H_2O_2 分解率高达 8.47%，以反应时间 2 h 为例，反应温度应小于 70℃ 为宜。

3.2. 反应温度及时间对主反应的影响

采用 N_2 建压，控制反应釜压力在 4.2~4.6 MPa (即保持丙烯为液态) 下，在一定浓度的 H_2O_2 有机均相体系中，计量加入液体丙烯，分别在不同温度下，测得 PO 产率随时间变化的规律。具体结果如图 2 所示；由图可知：40℃~50℃，随着反应时间的增加，PO 产率逐渐增大，4 h 的最大产率为 72.1%，而当温度升高至 60℃~70℃ 时，反应速率加剧，90 min 可达 90% 以上，考虑 H_2O_2 的分解因素，反应适宜温度为 60℃。

3.3. 原料比对反应的影响

在相同溶剂体系中，相同 H_2O_2 浓度及其他同等反应条件下，考察了不同原料配 ($n_{\text{PP}} : n_{\text{H}_2\text{O}_2}$) 对反应的影响，结果如图 3 和图 4 所示：随着原料配比的增加，PO 的产率及选择性先增大后减小的趋势，这可能与含 H_2O_2 溶剂体系容纳丙烯的量有关，到一定程度为一极值，再增大对反应本身不利，且随着配比的增加，催化剂的析出时间变短，说明丙烯的增加会提高反应速率。

3.4. H_2O_2 在有机体系中浓度对反应的影响

H_2O_2 有机均相体系的制备也是重要的一个环节，因为脱水的过程其实也是催化剂载氧的过程，实验中发现，当 H_2O_2 小于 1.6 mmol/g 时，催化剂溶解不完全，而当 H_2O_2 浓度过大时，制备过程 H_2O_2 损失过大。所以我们考察了 H_2O_2 为 1.4~3.0 mmol/g 时环氧化实验情况。如图 5 所示，随着浓度的增加，PO 的产率和选择性出现先增大后减小的趋势，说明：在同一催化剂含量的 H_2O_2 有机体系中，催化剂的量与 H_2O_2 的量也有对应关系，实验中还发现， H_2O_2 浓度增大到一定程度导致催化剂无相变，而且严重影响产品的转化率，这可能与相平衡有关，也有可能催化剂的含量与 H_2O_2 浓度有一定的制约关系，具体原因在以后的工作中再深入分析；所以在 0.3% 催化剂含量情况下， H_2O_2 浓度的适宜范围为 1.8~2.2 mmol/g。

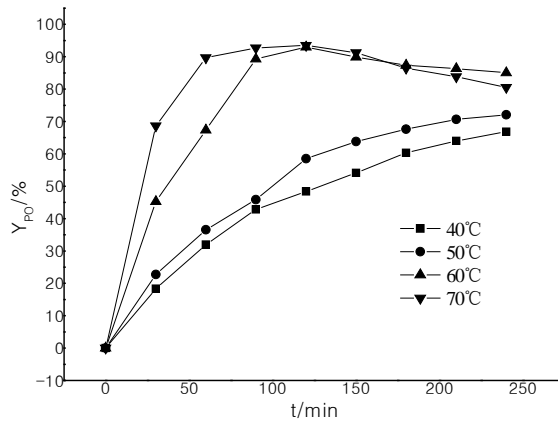


Figure 2. The influence of reaction temperature and time on the yield of PO

图 2. 反应温度及时间对 PO 产率的影响

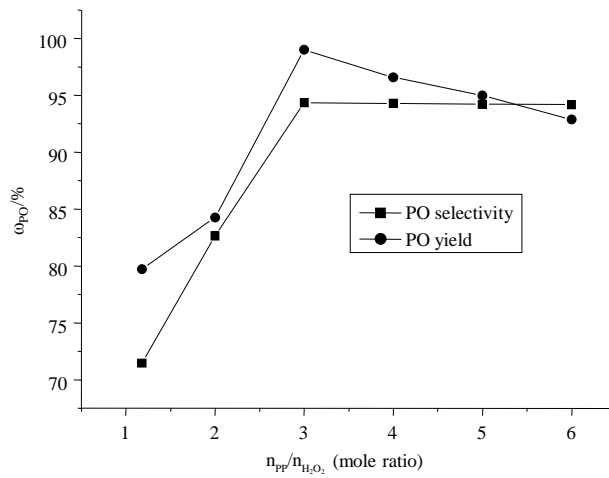


Figure 3. Effect of raw material ratio on the reaction

图 3. 原料对比对反应的影响

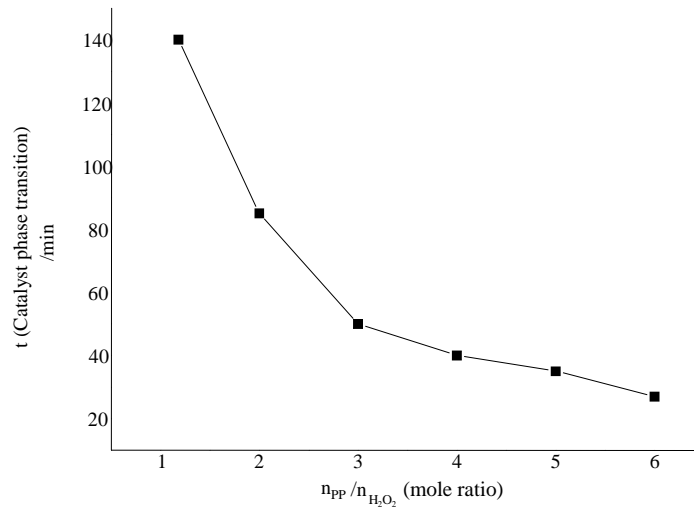


Figure 4. Changes in catalyst precipitation time with raw material ratio

图 4. 催化剂析出时间随原料配比的变化

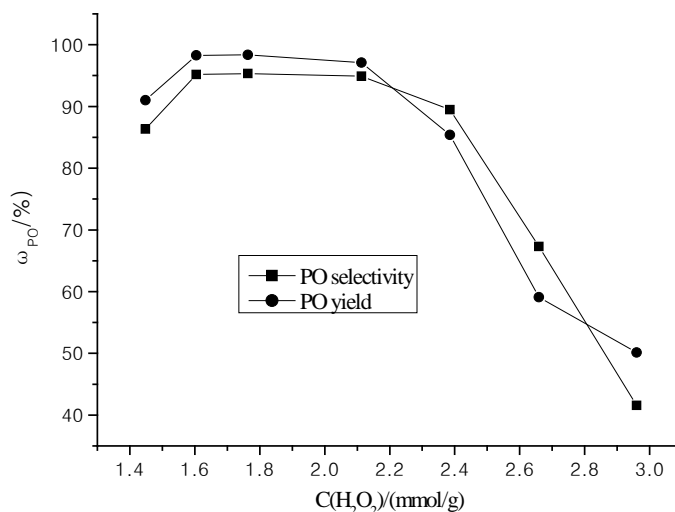
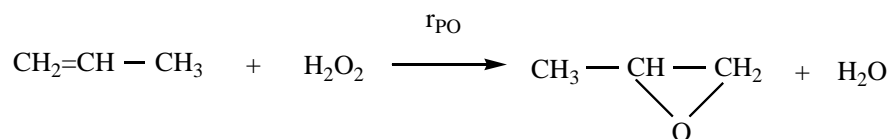


Figure 5. Effect of H₂O₂ concentration on the reaction

图 5. H₂O₂ 浓度对反应的影响

4. 反应动力学

在控制反应温度小于 60℃ 时, 时间 1 h 时的分解率小于 2%, 可保证 PO 产率在 93% 以上, 所以对反应而言, 在不考虑双氧水分解的情况下, 且经气相分析可知副产物丙二醇的量很少, 只有 0.2%~0.4%, 所以该条件下反应可近视认为只有一步环氧化反应:



其反应动力学方程为:

$$r_{\text{PO}} = kC_{\text{H}_2\text{O}_2}^a C_{\text{C}_3\text{H}_6}^b$$

在反应过程中, 丙烯保持液相, 压力恒定 4.6 MPa, 且丙烯过量, 因此, 可近似认为丙烯在体系中的浓度相对恒定, 动力学方程可简化为:

$$r_{\text{PO}} = k'C_{\text{H}_2\text{O}_2}^a$$

根据 H₂O₂ 浓度随时间的变化规律(见 图6), 利用非线性差分的方法, 得到各实验点的反应速率, 最后用最小二乘法线性回归, 本文调用 Matlab 中提供的内部功能函数, 用微分法处理动力学数据确定反应级数和计算速率常数[8]。

程序清单:

```
>> edit t.m
edit c.m
load t.m
load c.m
d=(max(t)-min(t))/10000
X=min(t):d:max(t);
Y=interp1(t,c,X,'pchip');
```

```

v=diff(Y)./diff(X);
log(-v);
m=length(Y)-1;
logc=log(Y(1:m));
nk=polyfit(logc,log(-v),1);
n=nk(1);
k=exp(nk(2));
n
k

```

经运行程序后计算结果如下：

d = 3.0000e-004

n = 1.4506

k = 0.3753

因而；针对该反应条件下，可认为环氧丙烷生成反应速率方程为：

$$r_{\text{PO}} = 0.3753C_{\text{H}_2\text{O}_2}^{1.45}$$

5. 结论

1) 以 H_2O_2 为氧源、反应控制相转移催化剂的有机均相体系中，采用液态丙烯为原料，在可视环氧化高压装置中制备环氧丙烷，催化剂加量 0.3% 时，对反应温度、反应时间、原料配比、 H_2O_2 浓度进行了考察；反应随温度的升高反应速率增加，但综合考虑 H_2O_2 的分解因素，可认为反应温度 60°C 为最佳，反应时间可控制在 100 min 左右为宜，最佳原料配比为： $n_{\text{PP}} : n_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (摩尔比) = 3:1， H_2O_2 浓度以 1.8~2.2 mmol/g 为宜；

2) 在实验基础上进行了丙烯环氧化反应的动力学研究，利用 matlab 编程，确定出环氧丙烷生成反应的速率方程。

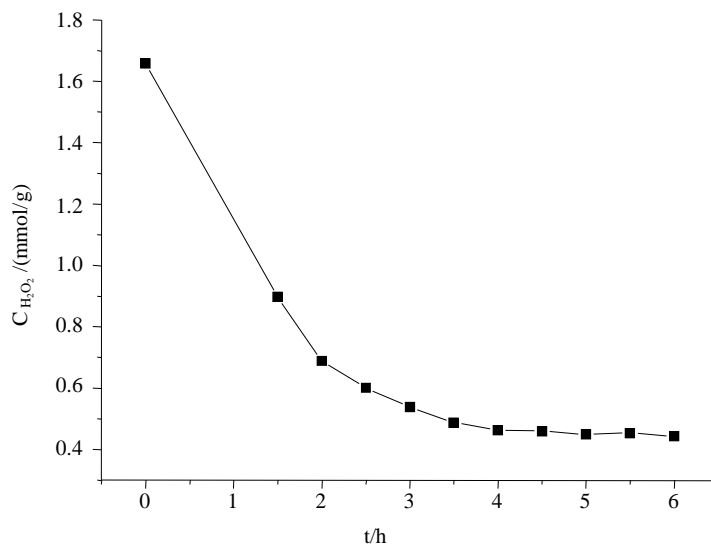


Figure 6. Change curve of H_2O_2 concentration on the time

图 6. H_2O_2 浓度随时间的变化曲线

基金项目

延长石油集团项目：科技计划类(批准号：ycsy2012ky-A-18)。

参考文献 (References)

- [1] Taramasso, M., Perego, G. and Notari, B. (1983) Preparation of porous crystalline synthetic materials comprised of silicon and titanium oxides. USP: 4410501.
- [2] Xi, Z.W., Zhou, N., Sun, Y. and Li, K.L. (2001) Reaction-controlled phase-transfer catalysis for propylene epoxidation to propylene oxide. *Science*, **292**, 1139.
- [3] Sun, Y., Xi, Z.W. and Cao, G.Y. (2001) Epoxidation of olefins catalyzed by $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3[\text{PW}_4\text{O}_{16}]$ with molecular oxygen and a recyclable reductant 2-ethylanthrahydroquinone. *Journal of Molecular Catalysis A*, **166**, 219. [http://dx.doi.org/10.1016/S1381-1169\(00\)00416-7](http://dx.doi.org/10.1016/S1381-1169(00)00416-7)
- [4] Zhou, N., Xi, Z.W., Cao, G.Y. and Gao, S. (2003) Epoxidation of propylene by using $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3[\text{PW}_4\text{O}_{16}]$ as catalyst and with hydrogen peroxide generated by 2-ethylanthrahydroquinone and molecular oxygen. *Applied Catalysis A*, **250**, 239. [http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00310-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00310-7)
- [5] Li, J., Gao, S., Li, M., Zhang, R.H. and Xi, Z.W. (2004) Influence of composition of heteropolyphosphatungstate catalyst on epoxidation of propylene. *Journal of Molecular Catalysis A*, **218**, 247. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2004.04.024>
- [6] Gao, J.B., Chen, Y.Y., Han, B., Feng, Z.C., Li, C., Zhou, N., Gao, S. and Xi, Z.W. (2004) A spectroscopic study on the reaction-controlled phase transfer catalyst in the epoxidation of cyclohexene. *Journal of Molecular Catalysis A*, **210**, 197.
- [7] 张恒耘, 吕迎, 李军, 高爽, 奚祖威 (2010) 反应控制相转移催化原位过氧化氢环氧化丙烯反应. *催化学报*, **10**, 1253-1256.
- [8] 曾建强, 董家新, 沈星灿, 闭献树 (2013) Matlab 在微分法求反应级数和速率常数中的应用. *广州化工*, **5**, 24-25.