

无机钛硅原料合成 TS-1 催化氯丙烯环氧化反应

肖 沙, 周继承*

(湘潭大学 化工学院 湖南 湘潭 411105)

摘 要: 采用无机钛硅原料体系合成出了 TS-1 分子筛, 并对 TS-1 分子筛催化氯丙烯环氧化反应进行了研究. 在以甲醇为溶剂的体系中考察了反应时间、反应温度、催化剂用量、氯丙烯与双氧水的摩尔比对反应的影响, 得到了无机钛硅原料体系合成的 TS-1 催化氯丙烯环氧化反应的最优条件: 反应时间为 60 min, 反应温度为 45 °C, 催化剂用量为 22.5 g L⁻¹, 氯丙烯与双氧水的摩尔比 $n(\text{AC}): n(\text{H}_2\text{O}_2) = 1.8$, 并对无机钛硅原料体系合成的 TS-1 进行了修饰改性, 评价了其催化性能.

关 键 词: 无机钛硅原料体系; TS-1; 氯丙烯; 环氧化

中图分类号: O643.32 **文献标识码:** A

钛硅分子筛(TS-1)对烃类选择性氧化反应有很高的催化活性和选择性^[1,2], 在稀 H₂O₂ 溶液中, TS-1 能催化很多反应, 如苯及苯酚的羟基化^[3,4]、烯烃的环氧化^[5,6]、酮的氨氧化^[7], 其中, 钛硅分子筛催化低碳烯烃的环氧化是这一领域最为重要的研究方向和工业化目标之一, 但这些研究大多以经典法^[8]或修正法^[9]合成的 TS-1 为催化剂, 由于其合成成本高、颗粒小难于与产物分离从而限制了它在工业上的应用. 无机钛硅原料体系合成的钛硅分子筛, 采用氨水代替昂贵的四丙基氢氧化铵(TPAOH)做碱源, 是合成 TS-1 的新方法, 大幅降低了 TS-1 的合成成本, 而且颗粒较大, 易与产物分离. 我们用此 TS-1 为催化剂对丙烯环氧化反应和环己酮氨氧化反应进行了研究^[10,11], 结果显示无机钛硅原料体系合成的 TS-1 分子筛具有与以经典法或修正法合成的 TS-1 分子筛相当的催化性能. 本文对以无机钛硅原料体系合成的 TS-1 分子筛催化氯丙烯的环氧化反应进行了研究, 同时对无机钛硅原料体系合成的 TS-1 分子筛进行了修饰改性处理.

1 实验部分

1.1 原料及试剂

TiCl₃水溶液(15%)、NH₃·H₂O(30%)、氯丙烯(AC)、H₂O₂(30%), 均为分析纯; 硅溶胶(含 SiO₂30%)、TPAOH(1.0mol L⁻¹)为工业级.

1.2 钛硅分子筛 TS-1 的合成

无机钛硅原料体系合成的 TS-1 分子筛是以硅溶胶为硅源、TiCl₃水溶液为钛源, TPAOH 为模板剂, 氨水调节碱度. 将硅溶胶、模板剂、TiCl₃水溶液以及去离子水依次按一定的比例加入, 充分搅拌后, 用氨水调节 pH = 12 左右, 制成胶液. 将制得的胶液在高压釜中于 170 °C 下动态晶化 76 h, 晶化产物经去离子水洗涤至中性, 在 100 ~ 120 °C 下干燥 12 ~ 14 h, 然后在 540 °C 下焙烧 6 ~ 8 h, 得到 TS-1 原粉^[12,13].

1.3 无机钛硅原料体系合成的 TS-1 的修饰改性

我们采用了以下的修饰改性方法: a. TS-1 原粉 10 g, 加入 40 g 硫酸铵和 100 g 水, 在 45 °C 下搅拌 6 h, 洗涤, 干燥; b. 用 H₂SO₄-H₂O₂ 改性^[14]; c. 用 TPAOH 再晶化^[15]; d. 用碳酸氢铵重排改性, 并分别考察修饰改性后的催化性能.

1.4 钛硅分子筛 TS-1 的表征

采用日本理学 Dmax-3c 型 XRD 仪测定钛硅分子筛 TS-1 的晶相结构和结晶度; 采用日立 Hitachi H-800 型显微镜表征其晶形、晶貌和晶粒大小. 采用 Nicolet 380 型智能傅立叶变换-红外光谱仪(FT-IR)测定分子筛的骨架振动谱图, KBr 压片.

1.4.1 XRD 谱图 图 1 是无机钛硅原料体系合成的 TS-1 分子筛的 XRD 谱图. 由图可见, 无机钛硅体系合成的 TS-1 分子筛在 2θ 为 7.8°、8.8°、

23.2°、23.8°和45°等多处出现较强的特征衍射峰,显示出典型的 MFI 拓扑结构,表明制得的无机钛硅体系合成的 TS-1 分子筛具有很好的结晶度.在 2θ 为 24.5°和 29.5°两处的双衍射峰变为属于正交晶系的单衍射峰,这说明 Ti 已经进入了分子筛骨架^[16].

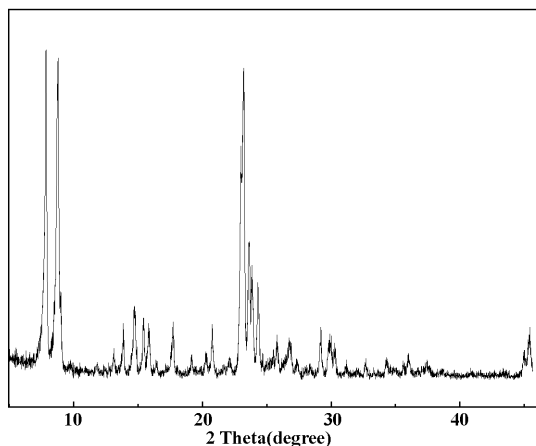


图1 无机钛硅原料体系合成的 TS-1 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD pattern of TS-1 synthesized from inorganic titanosilicate system

1.4.2 IR 谱图 图2是无机钛硅原料体系合成的 TS-1 分子筛 FT-IR 谱图.由图可见,在 550 cm^{-1} 、 800 cm^{-1} 、 $1\ 100\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 230\text{ cm}^{-1}$ 处出现特征峰,说明所合成的分子筛具有 MFI 结构.在 960 cm^{-1} 处出现了一明显的特征吸收峰,该峰被认为是 Ti 已经进入了分子筛骨架的重要依据^[17].这进一步说明 Ti 已经进入了分子筛骨架.

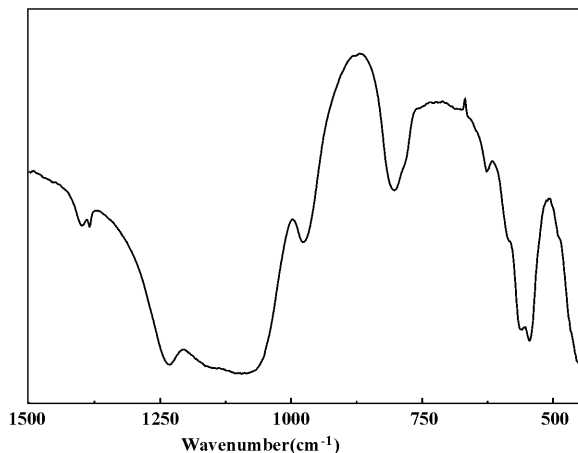


图2 无机钛硅原料体系合成的 TS-1 的 IR 谱图

Fig. 2 IR spectrum of TS-1 synthesized from inorganic titanosilicate system

1.4.3 SEM 照片 图3是 TS-1 的 SEM 照片.从

图中可以看出,无机钛硅原料体系合成的 TS-1 呈四棱柱形,形貌比较均一.



图3 无机钛硅原料体系合成的 TS-1 的 SEM

Fig. 3 the SEM image of TS-1 synthesized from inorganic titanosilicate system

1.5 TS-1 催化氯丙烯环氧化反应

钛硅分子筛 TS-1 催化氯丙烯环氧化反应在 250ml 的三口瓶中进行,机械搅拌,恒温水浴加热.用碘量法测定 H_2O_2 的浓度,反应产物用安捷伦 6890 N 气相色谱仪分析(毛细管柱, $0.25\text{ mm} \times 30\text{ m}$),氢火焰检测器,以异丁醇为内标物.以双氧水为关键组分计算反应的转化率和选择性.定义如下:

$$\text{H}_2\text{O}_2 \text{ 转化率 } X_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 - m_{\text{H}_2\text{O}_2}}{m_{\text{H}_2\text{O}_2}^0} \times 100\%$$

式中, $m_{\text{H}_2\text{O}_2}^0$ 为初始加入量, $m_{\text{H}_2\text{O}_2}$ 为反应残余量

$$\text{环氧氯丙烷选择性 } S_{\text{EP}} = \frac{\frac{m_{\text{EP}}}{M_{\text{EP}}} \times M_{\text{H}_2\text{O}_2}}{m_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 - m_{\text{H}_2\text{O}_2}} \times 100\%$$

$$\text{环氧氯丙烷收率 } Y_{\text{EP}} = \frac{\frac{m_{\text{EP}}}{M_{\text{EP}}} \times M_{\text{H}_2\text{O}_2}}{m_{\text{H}_2\text{O}_2}^0} \times 100\%$$

式中, M_{EP} 为环氧氯丙烷的相对分子质量, m_{EP} 为环氧氯丙烷的质量, $M_{\text{H}_2\text{O}_2}$ 为水的相对分子质量.

2 结果与讨论

2.1 催化剂类型对反应的影响

表1为无机钛硅原料体系合成的与经典法合成的钛硅分子筛 TS-1 催化氯丙烯环氧化的反应结果.

由表1可以看出,在相同的反应条件下,经典法合成的催化剂的催化性能优于无机钛硅原料体系合成的催化剂,但由于在工业合成上,无机体系的催化剂比经典法合成的催化剂原料成本低,同时容易与产物分离,易于回收利用,并且通过简单的改

表1 无机钛硅原料体系样品与经典法样品催化性能比较

Table 1 Catalytic performance of TS-1 synthesized from inorganic titanosilicate system and organic synthesis system

Catalyst	$X_{H_2O_2}$ (%)	S_{EP} (%)	Y_{EP} (%)
1 [#]	83.65	99.32	83.08
2 [#]	97.78	99.76	97.54

1[#]. TS-1 synthesized from inorganic titanosilicate system;2[#]. TS-1 synthesized from organic synthesis systemReaction conditions: 45 °C, 60 min, solvent: CH₃OH, amount of TS-1 ($n_{Si}/n_{Ti} = 33$) 22.5 g L⁻¹, $n(AC): n(H_2O_2) = 1.8$

性处理, 无机钛硅原料体系合成的催化剂可以达到与经典法合成的催化剂相当的催化性能. 因此无机钛硅原料体系的催化剂比经典法合成的催化剂有更高的性价比, 具有更广阔的市场前景.

2.2 反应时间的影响

反应时间对无机钛硅原料体系合成的 TS-1 分子筛催化氯丙烯环氧化反应的影响见表 2.

随着反应时间的延长, H₂O₂ 的转化率 $X_{H_2O_2}$ 逐渐增加, 环氧氯丙烷的选择性 S_{EP} 下降. 因此对于无机钛硅原料体系合成的 TS-1 分子筛催化氯丙烯环氧化反应, 依据环氧氯丙烷的选择性和 H₂O₂ 的转化率, 反应时间以 60min 为宜.

表2 反应时间的影响

Table 2 Effect of reaction time on catalytic epoxidation of allyl chloride

Time (min)	$X_{H_2O_2}$ (%)	S_{EP} (%)	Y_{EP} (%)
30	67.55	95.56	64.55
60	78.64	97.87	76.96
90	81.25	84.24	68.44
120	83.41	80.98	67.54

Reaction conditions: 45 °C, solvent: CH₃OH, amount of TS-1 ($n_{Si}/n_{Ti} = 33$) 22.5 g L⁻¹, $n(AC): n(H_2O_2) = 1.0$

2.3 反应温度的影响

反应温度对无机钛硅原料体系合成的 TS-1 分子筛催化氯丙烯环氧化反应的影响见表 3.

由表 3 可见, 提高反应温度, H₂O₂ 转化率随之提高, 而环氧氯丙烷的选择性随之下降, 环氧氯丙烷的收率在 45 °C 时达到最大值. 提高反应温度, 可加快反应速度, 使 H₂O₂ 的转化率提高; 由于反应速度的加快, 生成的环氧氯丙烷的浓度增大, 从而促进了环氧氯丙烷和甲醇的副反应的进行, 使环氧

氯丙烷的选择性下降. 综合考虑, 无机钛硅原料体系合成的 TS-1 分子筛催化氯丙烯环氧化反应的适宜温度为 45 °C.

表3 反应温度的影响

Table 3 Effect of reaction temperature on catalytic epoxidation of allyl chloride

Temp (°C)	$X_{H_2O_2}$ (%)	S_{EP} (%)	Y_{EP} (%)
35	63.87	100.00	63.87
40	73.32	99.49	72.94
45	78.64	97.87	76.96
50	81.37	89.51	72.83

Reaction conditions: 60min, solvent: CH₃OH, amount of TS-1 ($n_{Si}/n_{Ti} = 33$) 22.5 g L⁻¹, $n(AC): n(H_2O_2) = 1.0$

2.4 催化剂用量的影响

从图 4 可以看出, 随着加入催化剂的量的增加, H₂O₂ 的转化率逐步提高, 而环氧氯丙烷的选择性下降. 分析其原因, 主要是由于催化剂的量增加, 催化活性位增多, 加快了主反应的反应速度, 但同时也加快了副反应的速度. 由图我们可以看出催化剂的最佳用量为 22.5 g L⁻¹.

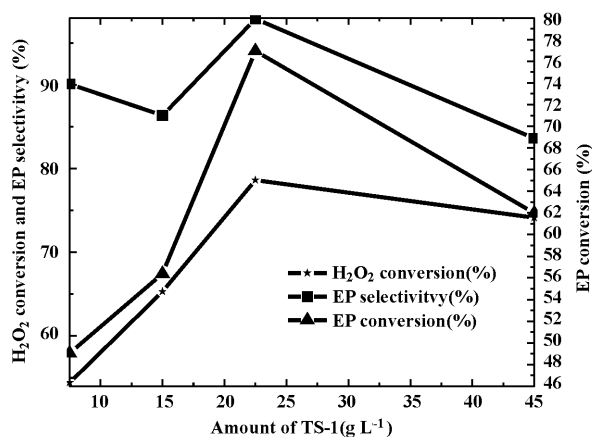


图4 催化剂用量的影响

Fig. 4 Effect of amount of TS-1 on catalytic epoxidation of allyl chloride

Reaction conditions: 45 °C, 60 min, solvent: CH₃OH, amount of TS-1 ($n_{Si}/n_{Ti} = 33$), $n(AC): n(H_2O_2) = 1.0$

2.5 氯丙烯与双氧水的摩尔比对反应的影响

由图 5 可以看出, 随着 $n(AC): n(H_2O_2)$ 比的增加, H₂O₂ 的转化率随之增加, 环氧氯丙烷的收率却下降, 环氧氯丙烷的选择性上升到最高点后快速下降. 从图可以看出, $n(AC): n(H_2O_2)$ 为 1.8 时 H₂O₂ 的转化率、环氧氯丙烷的收率、环氧氯丙烷的

选择性都达到最大值。

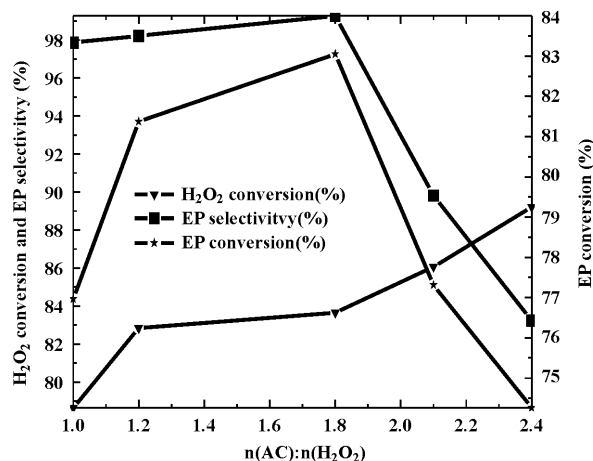


图 5 $n(\text{AC}):n(\text{H}_2\text{O}_2)$ 对反应的影响

Fig. 5 Effect of $n(\text{AC}):n(\text{H}_2\text{O}_2)$ on catalytic epoxidation of allyl chloride

Reaction conditions: 45 °C, 60 min, solvent: CH₃OH, amount of TS-1 ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Ti}} = 33$) 22.5 g·L⁻¹

2.6 不同改性方法的比较

由表 4 可见, a 和 b 改性方法效果不明显, 而 c 改性方法和 d 改性方法的效果却很好, 其原因可能是后两种改性方法中和了 TS-1 分子筛的部分酸性有关。由于 d 改性方法采用了很低廉的碳酸氢铵为改性剂, 降低了改性成本, 故我们采用了 d 催化剂的改性方法。

表 4 不同改性方法的比较

Table 4 Catalytic performance of TS-1 modified by many methods

Modified methods	X _{H₂O₂} (%)	S _{EP} (%)	Y _{EP} (%)
1*	83.65	99.32	83.08
a	82.22	100	82.22
b	83.77	100	83.77
c	99.22	100	99.22
d	97.79	100	97.79

Reaction conditions: 45 °C, 60 min, solvent: CH₃OH, amount of TS-1 ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Ti}} = 33$) 22.5 g·L⁻¹, $n(\text{AC}):n(\text{H}_2\text{O}_2) = 1.8$

1*: TS-1 not be modified

3 结 论

无机钛硅体系合成的 TS-1 分子筛对氯丙烯的环氧化反应具有与经典法或修正法合成的 TS-1 分

子筛相当的催化性能, 作为催化活性中心的钛进入了分子筛骨架中。

在无机钛硅体系合成的 TS-1 催化氯丙烯环氧化反应体系中, 以甲醇为溶剂, 在反应时间 60 min, 反应温度 45 °C, 催化剂用量为 22.5 g/L, $n(\text{AC}):n(\text{H}_2\text{O}_2) = 1.8$ 的反应条件下, H₂O₂ 的转化率为 83.65%, 环氧氯丙烷的选择性为 99.32%。

通过对无机钛硅体系合成的 TS-1 分子筛的改性, 催化剂的性能明显得到了提高, 综合而言用碳酸氢铵重排改性的方法较理想。

参考文献:

- [1] Notari B *Stud Surf Sci Catal*, 1988, **37**: 473
- [2] Notari B *Stud Surf Sci Catal*, 1991, **67**: 243
- [3] Tuel A. *et al. J Mol Catal*, 1991, **131**: 294
- [4] Kranshaar B C. *et al. Catal lett*, 1984, **2**: 43
- [5] Neri C. *et al. EP1118*(1984)
- [6] Zhou Ying(周颖), Wang Li(王莅), Mi Zhentao(米镇涛). *J Mol Catal (China)* (分子催化)[J], 2005, **12** (6): 468 ~ 472
- [7] Thangaraj A. *et al. J Catal*, 1991, **131**: 394
- [8] Taramasso M, Perego G, Notari B. US [P], 4410501. 1983
- [9] Thangaraj A, Kumar R, Mirajkar S P, Ratnasamy P. *J Catal* [J], 1991, **130**: 1 ~ 8
- [10] Zhou Ji-cheng(周继承), Wang Xiang-sheng(王祥生). *J Mol Catal (China)* (分子催化)[J], 2000, **10**(5): 363 ~ 368
- [11] Zhao Hong(赵虹), Zhou Ji-cheng(周继承). *J Mol Catal (China)* (分子催化)[J], 2003, **6**(3): 193 ~ 196
- [12] Zhou Ji-cheng(周继承), Wang Xiang-sheng(王祥生) *J. Catal* (催化学报)[J], 1999, **1**: 5 ~ 6
- [13] Zhou Ji-cheng(周继承), Wang Xiang-sheng(王祥生) *Chin J Chem* [J], 2000, **18**(1): 42 ~ 48
- [14] Balducci L, Ungarelli R, Bagatin D, *et al. EP*, 958 861. 1999
- [15] Lin Min(林明), *et al. CN 1245090A* 2000, 2, 23
- [16] Li Y G, Lee Y M, Porter J F, *et al. J Mater Sci*, 2002, **37**(10): 1 959 ~ 1 965
- [17] Boccuti M R, Leofanti G. *et al. Stud Surf Sci Catal* 1989, **48**: 133

Epoxidation of Allyl Chloride Catalyzed by TS-1 Synthesized from Inorganic Titanosilicate System

XIAO Sha, ZHOU Ji-cheng*

(Department of Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105)

Abstract: The epoxidation of allyl chloride catalyzed by TS-1 synthesized from inorganic titanosilicate system was studied. Reaction time, reaction temperature, amount of catalyst and the ratio of reactants were investigated. The optimum reaction is as follows: reaction time 60min, reaction temperature 45 °C, amount of catalyst 22.5 g/L, n (AC): n (H₂O₂) = 1.8. TS-1 was modified by many methods, the catalytic performances were investigated also.

Key words: Inorganic titanosilicate system; TS-1; Allyl chloride; Epoxidation

《分子催化》简介

《分子催化》是由中国化学会和中国科学院兰州化学物理研究所主办、中国科学院科学出版基金资助、科学出版社出版的向国内外公开发行的学术性刊物。主要报道有关分子催化方面最新进展与研究成果。辟有学术论文、研究简报、研究快报及综合述评等栏目。内容侧重于配位催化、酶催化、光助催化、催化过程中的立体化学问题、催化反应机理与动力学、催化剂表面态的研究及量子化学在催化学科中的应用等。工业催化过程中的均相催化剂、固载化学的均相催化剂、固载化的酶催化剂等活化、失活和再生；用于新催化过程的催化剂的优选与表征等方面的内容，本刊亦有报道。读者对象主要是科研单位及工矿企业中从事催化工作的科技人员、研究生、高等院校化学系和化工系的师生。

《分子催化》已被美国化学文摘(CA)、俄罗斯化学文摘、中国科学引文数据库、中国化学文献数据库、中国学术期刊文摘、中国化工文摘等国内外文献数据库收录。《分子催化》现为《中文核心期刊要目总览》的中国核心期刊和中国科技核心期刊。1992年分别被中科院和甘肃省科委评为“优秀期刊三等奖”和“优秀科技期刊”荣誉称号。

《分子催化》为双月刊，每逢双月末出版，大16开本，约16万字，每册定价18.00元。中国标准刊号：ISSN 1001-3555/CN 62-1039/O6。

欢迎订阅，欢迎来稿。