

双核金属卟啉催化丙烯制备 环氧丙烷的研究

王正磊,周同心,王 涛,魏永梅,黄 婕,田恒水*
(华东理工大学化工学院,上海 200237)

摘要:研究了双核金属卟啉仿生催化丙烯的环氧化反应。考察了反应温度、反应时间、丙烯醛和丙烯的摩尔比、催化剂摩尔分数和种类对反应的影响,适宜的反应条件是:反应温度为 100℃,反应时间为 1.5 h,催化剂的摩尔分数为 9.72×10^{-5} %,醛烯摩尔比为 0.625,搅拌速率为 500 r/min。结果表明,双核金属卟啉的中心金属、环外取代基对催化活性同样具有影响,不同取代基的双核 Cu 金属卟啉催化活性顺序为 $-\text{OCH}_3 > -\text{H} > -\text{F}$;不同中心金属的双核金属卟啉催化活性顺序为 $\text{Fe} > \text{Cu}$ 。其中催化效果较好的为 $[\text{T}(p\text{-OCH}_3)\text{PPFe}]_2\text{O}$,丙烯转化率为 29.06%,环氧丙烷的收率和选择性分别为 27.31% 和 93.95%。

关键词:仿生催化;双核金属卟啉;环氧丙烷;丙烯;环氧化

中图分类号:TQ323.41

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)09-0135-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.09.031

Epoxidation of propylene to propylene oxide catalyzed by μ -oxo-bismetalporphyrins

WANG Zheng-lei, ZHOU Tong-xin, WANG Tao, WEI Yong-mei, HUANG Jie, TIAN Heng-shui*
(School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Epoxidation of propylene to make propylene oxide catalyzed by μ -oxo-bismetalporphyrins is investigated. The results indicate that the reaction temperature, reaction time, molar ratio of acraldehyde to propylene, and concentration and type of catalysts have significant effects on the reaction. The appropriate reaction conditions are as follows: 100℃, 1.5 h, 500 rpm for stirring velocity, $n(\text{acraldehyde}) : n(\text{propylene}) = 0.625$, catalyst concentration at $9.72 \times 10^{-5} \text{ mol}\%$. The central metal and substituent group of μ -oxo-bismetalporphyrins also have influence on catalytic activity. The catalytic activity order of different substituent group of μ -oxo-bismetalporphyrins are $-\text{OCH}_3 > -\text{H} > -\text{F}$. With different central metal, the catalytic activity order are $\text{Fe} > \text{Cu}$. Of which the best catalytic result is given by $[\text{T}(p\text{-OCH}_3)\text{PPFe}]_2\text{O}$, with the yield, selectivity and conversion rate being 27.31%, 93.95% and 29.06% respectively.

Key words: biomimetic catalysis; bismetalporphyrins; propylene oxide; propylene; epoxidation

环氧丙烷(PO)是除丙烯腈和聚丙烯外第 3 大丙烯衍生物,是一种高附加值化工中间体,主要用于生产聚醚多元醇、丙二醇、丙二醇醚和异丙醇胺等。近年来,环氧丙烷的消费量逐年递增。2015 年的表观消费量达到 251.07 万 t^[1],市场需求旺盛。低成本、高产率、低污染地合成环氧丙烷,不仅可以节约资源、减少污染,同时也为行业发展提供增长动力。

目前,国内环氧丙烷的主要生产工艺有 3 种:氯醇法、间接氧化法和直接氧化法^[2-4]。氯醇法是通过次氯酸与丙烯反应生成氯丙醇,氯丙醇通过皂化反应生成环氧丙烷;间接氧化法包含乙苯氧化法(PO/SM)和异丁烷氧化法(PO/TBA)2 种;直接氧化法是由丙烯直接氧化一步得到环氧丙烷,整个过

程没有中间产物生成,目前的代表性工艺有过氧化氢直接氧化法(HPPO)。氯醇法虽然工艺成熟、流程简单,但是污染很严重,环保压力比较大^[5]。每生产 1 t PO 至少产生 43 t 含 4% CaCl₂ 的废水。此外,氯醇化系统腐蚀严重,需用耐腐蚀材料。间接氧化法废水量少,设备无腐蚀,但是废水处理困难,工艺流程长,有大量副产品,建设投资比较大。HPPO 法工业化时间短,工艺有待完善。因此,开发一种条件温和、绿色环保的新工艺势在必行。

金属卟啉及其衍生物是生物氧化酶(细胞色素 P-450、血红蛋白等)的有效模拟物,能够在温和条件下活化分子氧氧化烃类和烯烃,表现出较高的催化活性和选择性。目前金属卟啉催化烯烃环氧化的研究主要集中在长链烯烃和环烯烃。纪红兵等^[6]

收稿日期:2017-03-06

作者简介:王正磊(1989-),男,硕士,主要研究方向为仿生催化,021-64251914, wangzhenglei00709@126.com;田恒水(1958-),男,教授,博士生导师,主要从事绿色化工方向研究,通讯联系人, hstian@ecust.edu.cn。

用 μ -氧代四苯基双核铁卟啉为催化剂,氧气为氧化剂催化氧化环己烯、辛烯、己烯、苯乙烯等一系列烯烃为相应的环氧化物。其中环己烯的转化率大于 99%,收率为 96%;己烯的转化率为 36%,收率为 34%。但是,双核金属卟啉催化氧化丙烯环氧化制备环氧丙烷的研究至今未见报道^[7-11]。因此,笔者研究了 μ -氧代双核金属卟啉催化丙烯环氧化,并探索适宜的条件。

1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器

6890N 型气相色谱仪,美国安捷伦公司生产;AL104 型电子天平,瑞士 Mettler-Toledo 公司生产;CJ-0.1 型反应釜,威海新元化工机械有限公司生产;THD-2006 型恒温仪,宁波天恒仪器厂生产。

所有试剂均为分析纯或色谱纯,吡咯在使用前重蒸。双核金属卟啉催化剂根据文献^[12-14]方法制备。催化剂采用红外光谱和紫外-可见光光谱表征定性。

1.2 催化剂制备和表征

根据文献^[12-14]中所述的方法合成了 μ -氧代四苯基双核铜卟啉、 μ -氧代四-4-氟基苯基双核铜卟啉、 μ -氧代四-4-甲氧基苯基双核铜卟啉、 μ -氧代四-4-氟基苯基双核铁卟啉、 μ -氧代四-4-甲氧基苯基双核铁卟啉;对双核金属卟啉进行了红外光谱和紫外可见分光光度计的表征,表征值和文献参考值基本一致。

1.3 丙烯环氧化实验方法

在 200 mL 高压釜中加入一定量的二氯甲烷、吡

啉乙酸、丙烯和丙烯醛,密封反应釜,开启搅拌。设定加热温度为指定反应温度,待釜内液体温度升至距离指定温度 2℃ 时,充入氧气使压力达到指定值。在指定温度下反应一定时间后,打开冷却装置,待釜内液体温度降至 15℃ 以下,再缓慢释放釜内气体,打开釜盖。迅速取出釜内液体并称量,移至 25 mL 容量瓶中定容后进行色谱分析。

1.4 分析方法

红外光谱分析采用 Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱分析仪, KBr 压片。紫外-可见光谱分析采用 CARY 500 紫外可见近红外分光光度计,石英比色皿,二氯甲烷为参比溶液,参数选择为: Abs 方式快速扫描,波长范围为 200~800 nm,光谱带宽为 2 nm。

反应产物主要为环氧丙烷、丙烯酸、氯丙醇和乙酸。反应方程式和双核金属卟啉的结构式如图 1 所示。采用气相色谱法测定环氧丙烷和丙烯酸,内标物是正丁醇。

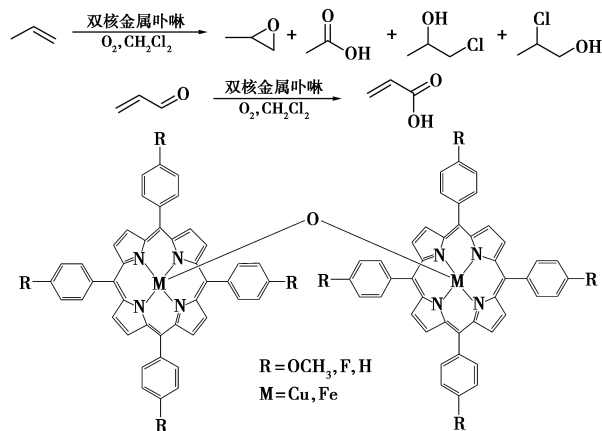


图 1 反应方程式和双核金属卟啉的结构

(上接第 134 页)

[9] 侯素珍,智丽飞,李永胜,等.月桂酸羟乙/丙基磺酸钠的性能研究[J].日用化学工业,2012,(4):259-262.

[10] Zeng J X, Ge J J, Zhang G C, et al. Synthesis and evaluation of homogeneous sodium hexadecyl polyoxypropylene ether sulfates [J]. Disper Sci Technol, 2010, 31: 307-313.

[11] 李建波,李萍,王万绪,等.正己醇聚醚硫酸盐的表面性能研究[J].石油化工,2016,(4):439-445.

[12] 章思规,辛忠.精细有机化工制备手册[M].北京:北京科学技术文献出版社,1994:6.

[13] 梁梦兰.表面活性剂和洗涤剂一制备、性质、应用[M].北京:科学技术文献出版社,1990.

[14] Jin Z Q, Xu Z C, Gong Q T, et al. Synthesis and properties of anionic surfactants containing oxyethylene group or/and branched tail[J]. Dispers Sci Technol, 2011, 32: 898-902.

[15] Yiming Li, Guiying Xu, Yuxia Luan, et al. Property prediction on surfactant by quantitative structure-property relationship: Krafft

point and cloud point[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2005, 26(6): 799-808.

[16] Wang G, Du Z, Li Q, et al. Carbohydrate-modified siloxane surfactants and their adsorption and aggregation behavior in aqueous solution[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2010, 114(20): 6872-6879.

[17] And R H, Diamant H. Premicellar aggregation of amphiphilic molecules[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2007, 111(30): 8854-8859.

[18] Varadaraj R, Bock J, Valint P J, et al. ChemInform abstract: Fundamental interfacial properties of alkyl-branched sulfate and ethoxy sulfate surfactants derived from guerbet alcohols. Part 1. surface and instantaneous interfacial tensions[J]. Cheminform, 1991, 22(21): 1671-1676.

[19] Barry B W, Wilson R. Micellar molecular weights and hydration of ethoxylated anionic and cationic surfactants [J]. Colloid and Polymer Science, 1978, 256(1): 44-51. ■

2 结果与讨论

2.1 温度对反应的影响

温度对丙烯环氧化反应的影响如表 1 所示。

表 1 温度对丙烯环氧化反应的影响

序号	反应温度/℃	PO 收率/%	丙烯选择性/%	丙烯转化率/%
1	95	14.45	40.96	35.27
2	100	23.54	55.12	42.72
3	105	31.46	46.49	67.67
4	110	31.13	46.47	66.99
5	115	26.85	42.67	62.92

注:催化剂 $[T(p-OCH_3)PPFe]_2O$ 的摩尔分数为 $9.72 \times 10^{-4} \%$,反应时间为 2 h,反应压力为 2 MPa,搅拌速率为 500 r/min。

由表 1 可以看出,温度对 $[T(p-OCH_3)PPFe]_2O$ 催化丙烯环氧化反应的影响非常明显。在刚开始的低温区,随着温度的升高,丙烯的转化率和产物的收率随之增大,说明升高温度有助于反应进行。当温度达到 100℃ 时,产物选择性达到最大值(55.12%);当温度继续升高时,其他副产物增多,选择性降低,这是因为副反应活化能大于主反应,升高温度有利于副反应的进行。但是,在反应前期,由于产物的浓度很少,有利于主反应的进行。当温度达到高温区(115℃)时,转化率和收率都有所降低,这是因为催化剂对温度相对敏感,温度过高导致催化性能降低,甚至失活。因此,适宜的反应温度为 100℃。

2.2 时间对反应的影响

反应时间对丙烯环氧化反应的影响如表 2 所示。

表 2 时间对丙烯环氧化反应的影响

序号	反应时间/h	PO 收率/%	丙烯选择性/%	丙烯转化率/%
1	1.0	23.72	50.62	46.86
2	1.5	23.54	55.12	42.72
3	2.0	29.02	51.99	55.82
4	2.5	29.54	51.04	57.88

注:催化剂 $[T(p-OCH_3)PPFe]_2O$ 的摩尔分数为 $9.72 \times 10^{-4} \%$,反应温度为 100℃,反应压力为 2 MPa,搅拌速率为 500 r/min。

由表 2 可以看出,随着反应时间的增加,环氧丙烷收率和丙烯转化率不断增大。在 1.5 h 时,选择性达到最大,之后选择性开始下降。这是因为随着时间的延长,主产物浓度增大,在一定程度上抑制了

主反应的反应速率。随着时间的推移,副反应持续进行,导致副产物浓度逐渐升高,从而使选择性下降。因此,比较适宜的反应时间为 1.5 h。

2.3 催化剂摩尔分数对反应的影响

催化剂用量对丙烯环氧化反应的影响如表 3 所示。

表 3 催化剂用量对丙烯环氧化反应的影响

序号	催化剂用量/%	PO 收率/%	丙烯选择性/%	丙烯转化率/%
1	9.72×10^{-4}	23.54	55.12	42.72
2	9.72×10^{-5}	27.20	93.93	28.96
3	9.72×10^{-6}	26.81	94.70	28.30
4	9.72×10^{-7}	19.10	91.40	20.90
5	9.72×10^{-8}	22.36	92.79	24.10

注:催化剂为 $[T(p-OCH_3)PPFe]_2O$,反应温度为 100℃,反应压力为 2 MPa,反应时间为 1.5 h,搅拌速率为 500 r/min。

由表 3 可以看出,随着催化剂用量的增加,丙烯转化率不断增加,选择性平稳增加。催化剂在本反应中的作用是活化分子氧,氧分子和丙烯醛作用生成过氧自由基,过氧自由基进一步和丙烯作用,丙烯碳碳双键断裂,生成甲醛、乙醛和丙烯酸。在高浓度区选择性骤降,这是因为主反应和副反应对催化剂的适应性有所不同,低浓度时对主反应有利,主反应的反应速率大于副反应;高浓度时对副反应有利,副反应速率大于主反应速率,大量丙烯转化成了副产物。当催化剂用量为 $9.72 \times 10^{-5} \%$ 时,环氧丙烷收率达到最大值 27.2%,选择性为 93.93%,综合考虑选择性和收率,较优催化剂用量为 $9.72 \times 10^{-5} \%$ 。

2.4 醛烯摩尔比对反应的影响

醛烯摩尔比对反应的影响如表 4 所示。

表 4 醛烯摩尔比对丙烯环氧化反应的影响

序号	$n(\text{丙烯醛}):n(\text{丙烯})$	环氧丙烷收率/%	丙烯选择性/%	丙烯转化率/%
1	0	0.00	0.00	0.00
2	0.15	0.00	0.00	0.00
3	0.625	27.31	93.95	29.06
4	0.781	40.76	62.83	64.87
5	0.938	41.68	62.19	67.01
6	1.563	53.74	57.23	93.91

注:催化剂为 $[T(p-OCH_3)PPFe]_2O$,摩尔分数为 $9.72 \times 10^{-5} \%$,反应温度为 100℃,反应时间为 1.5 h,搅拌速率为 500 r/min。

由表 4 可以看出,醛烯摩尔比对转化率有巨大

影响,当丙烯醛加入量很少时,没有反应,原因是催化剂和氧气形成过氧自由基时需要共还原剂丙烯醛的存在才能发生。随着丙烯醛用量的增加,丙烯转化率和环氧丙烷收率显著提高,原因是随着共还原剂浓度的提高,催化剂和氧气反应生成过氧自由基的浓度不断增加,从而促进了丙烯的反应。同时,在反应起始阶段,环氧丙烷的浓度较低,丙烯主要参与还原化生成环氧丙烷。但是选择性则成递减的趋势,这是因为该反应为自由基反应,当丙烯醛用量增加时,有大量过氧自由基生成,进而导致丙烯碳碳双键断裂,反应速率迅速提高,超过了丙烯环氧化的反应速率。而且,环氧丙烷浓度过高之后,正向反应速率明显减弱。因此,适宜的醛烯摩尔比为 n (丙烯醛) : n (丙烯) = 0.625 : 1。

2.5 催化剂种类对反应的影响

取代基种类和中心金属离子对催化剂活性的影响如表 5 所示。

表 5 催化剂种类对丙烯环氧化反应的影响

序号	催化剂种类	收率/%	选择性/%	转化率/%
1	[T(<i>p</i> -OCH ₃)PPFe] ₂ O	27.31	93.95	29.06
2	[T(<i>p</i> -OCH ₃)PPCu] ₂ O	46.84	61.58	76.07
3	[T(<i>p</i> -F)PPFe] ₂ O	41.69	56.40	73.92
6	(TPPCu) ₂ O	43.71	57.88	75.51
7	[T(<i>p</i> -F)PPCu] ₂ O	38.03	50.66	75.07

注:催化剂摩尔分数为 $9.72 \times 10^{-5}\%$,反应温度为 100°C ,反应时间为 1.5 h,反应压力为 2 MPa,搅拌速率为 500 r/min。

由表 5 可以看出,不同中心金属的催化剂具有不同的催化活性,催化活性顺序为 $\text{Fe} > \text{Cu}$;相同位置的不同取代基,催化活性顺序为 $-\text{OCH}_3 > -\text{H} > -\text{F}$ 。综合考虑,催化效果最好的是 [T(*p*-OCH₃)PPFe]₂O。

3 结论

通过系统研究金属卟啉仿生催化丙烯环氧化发现,反应温度、反应时间、催化剂用量、醛烯摩尔比及催化剂类型对反应具有明显的影响。反应的适宜条件是:反应温度为 100°C ,反应时间为 1.5 h,催化剂摩尔分数为 $9.72 \times 10^{-5}\%$,醛烯摩尔比为 0.625,搅拌速率为 500 r/min。当采用 [T(*p*-OCH₃)PPFe]₂O 做催化剂时,选择性最高为 93.95%。

参考文献

- [1] 赵梦琪.金属卟啉仿生催化丙烯环氧化合成环氧丙烷的研究[D].上海:华东理工大学,2016.
- [2] Tan, Makkee M, Jam, *et al.* The Production of propene oxide: Catalytic processes and recent developments[J]. I&EC Research, 2006, 45(10): 3447-3459.
- [3] Zhang J, Xie Y, Niu Z M. Production technology of epoxypropane and its market analysis[J]. Science & Technology in Chemical Industry, 2010, 18(3): 75-79.
- [4] Qian B Z. Progress in production technology of propylene oxide[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2006, 4(2): 14-18.
- [5] 卢冠忠, 金国杰. 环氧丙烷合成技术的研究进展及展望[J]. 化工进展, 2004, 23(11): 1153-1160.
- [6] Zhou X T, Tang Q H, Ji H B. ChemInform abstract: Remarkable enhancement of aerobic epoxidation reactivity for olefins catalyzed by μ -Oxo-bisiron(III) porphyrins under ambient conditions[J]. Tetrahedron Lett, 2010, 41(9): 6601-6605.
- [7] Gaspar H, Andrade M, Pereira C, *et al.* Alkene epoxidation by manganese(III) complexes immobilized onto nanostructured carbon CMK-3[J]. Catal Today, 2013, 203(5): 103-110.
- [8] Johnson M H, Spicer J. Iron(III) porphyrin anchored onto organosilylated multiwalled carbon nanotubes as an active catalyst for epoxidation reactions under mild conditions[J]. J Mater Sci, 2014, 49(4): 1-12.
- [9] Chen L, Yang Y, Guo Z, *et al.* Highly efficient activation of molecular oxygen with nanoporous metalloporphyrin frameworks in heterogeneous systems[J]. Adv Mater, 2011, 23(28): 3149-3154.
- [10] Zakavi S, Ebrahimi L. Substitution effects on the catalytic activity of Mn(III)-porphyrins in epoxidation of alkenes with iodosylbenzene: A comparison between the electron-rich and electron-deficient porphyrins[J]. Polyhedron, 2011, 30(10): 1732-1738.
- [11] Madadi M, Rahimi R. Zeolite-immobilized Mn(III), Fe(III) and Co(III) complexes with 5, 10, 15, 20-tetra(4-methoxyphenyl) porphyrin as heterogeneous catalysts for the epoxidation of (*R*)-(+)-limonene: Synthesis, characterization and catalytic activity[J]. Reaction Kinetics Mechanisms & Catalysis, 2012, 107(1): 215-229.
- [12] 樊静. μ -氧代四苯基双核铁卟啉-一锅合成法的研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2010.
- [13] 余远斌, 冯连顺, 王爱欣, 等. 一锅法从卟啉配体合成 μ -氧代四苯基双核铁卟啉[J]. 中国化学工程学报(英文版), 2008, 16(3): 369-372.
- [14] Adler A D, Longo F R, Finarelli J D, *et al.* A simplified synthesis for meso-tetraphenylporphine[J]. J Org Chem, 1967, 32(2): 476-476. ■