

羧酸改性 SBA-15 催化甘油氢氯化合成二氯丙醇的研究

汤吉海¹, 周晓莉¹, 费兆阳^{1,2}, 艾胜兰¹, 陈 献¹, 崔咪芬¹, 乔 旭^{1,2*}

(1. 南京工业大学化学化工学院, 江苏 南京 210009;
2. 南京工业大学材料化学工程国家重点实验室, 江苏 南京 210009)

摘要:采用一步共缩合法制备了一系列羧酸改性的 SBA-15 催化剂 (COOH-SBA-15), 并将其应用于甘油氢氯化制备二氯丙醇的反应。通过 XRD、BET 和滴定分析对 COOH-SBA-15 的结构进行表征, 结果表明, 采用一步共缩合法可以将羧基嫁接到 SBA-15 的孔壁, 并且很好地保持了 SBA-15 的介孔结构。COOH-SBA-15 催化剂在甘油氢氯化反应中表现出良好的催化活性和选择性, 其中羧酸嫁接摩尔分数为 20% 的催化剂活性最好。催化剂重复使用 5 次后活性略有降低, 采用一定浓度的硫酸溶液进行处理, 催化剂的活性得到恢复, 表明该催化剂具备良好的稳定性和可再生性。

关键词:甘油; 二氯丙醇; 氢氯化; 羧基改性; SBA-15

中图分类号: O624.5

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)04-0085-04

Preparation of dichlorohydrin from glycerol using carboxyl functionalized SBA-15 as catalyst

TANG Ji-hai¹, ZHOU Xiao-li¹, FEI Zhao-yang^{1,2}, AI Sheng-lan¹, CHEN Xian¹,
CUI Mi-fen¹, QIAO Xu^{1,2*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China;
2. State Key Laboratory of Materials Oriented Chemical Engineering, Nanjing University of Technology,
Nanjing 210009, China)

Abstract: A series of carboxyl functionalized SBA-15 is prepared by co-condensation. The synthesized mesoporous molecular sieve is characterized by XRD, BET and titration. The results suggest that carboxylic acid groups have been grafted onto the pore wall of SBA-15 and retained both structural and textural properties of SBA-15. SBA-15-COOH has higher activity and selectivity in the glycerol-based process. When the mole fraction of the carboxyl group is 20%, the catalyst exhibits the best activity. The catalyst performance has a slightly drop after being reused for five times, but the catalytic activity can be recovered by refluxed with sulphuric acid, which indicates that the catalyst has the stability and regeneration.

Key words: glycerol; dichlorohydrin; hydrochlorination; carboxyl functionalized; SBA-15

二氯丙醇(简称 DCP)是合成环氧氯丙烷(简称 ECH)和环氧树脂的重要有机中间体,传统二氯丙醇的生产主要采用丙烯高温氯化法^[1],该反应温度高,废水量大,并严重依赖日益紧缺的石化原料。随着大规模生物柴油副产物甘油的出现,以甘油(简称 GLY)为原料与氯化氢反应制备二氯丙醇逐渐成为热点,该工艺操作条件相对温和,“三废”少,且不依赖石油资源,具有明显的成本和环保优势^[2]。

甘油氢氯化反应合成二氯丙醇通常采用有机羧酸催化剂。Reboul^[3]向甘油中添加等体积的乙酸,反应速率明显提升。比利时 Solvay 公司^[4-5]开发了以己二酸为催化剂的甘油生产环氧氯丙烷的“Epicero 工艺”。我国扬农化工公司^[6]采用有机腈

类催化剂催化甘油氢氯化反应。然而乙酸、己二酸、有机腈催化剂作为均相催化剂均存在难以分离,回收率不高的问题。Lee 等^[7-8]将杂多酸(HPA)用于催化甘油氢氯化合成二氯丙醇,但杂多酸催化剂比表面积小,易溶于有机溶剂,会对后续的分造成一定难度。

介孔硅材料具有高比表面积、大孔径、规整的孔道结构、较好的稳定性以及易修饰的内表面等特点,使得其在多相催化、吸附领域中显示出巨大的应用潜力^[9]。SBA-15 是目前应用较为广泛的一种介孔硅材料, Margoleses^[10]、Yang 等^[11]分别采用一步法合成了磺酸、羧基改性的 SBA-15, 该类材料在催化反应^[12-13]、重金属吸附^[14]等方面表现出优异的

收稿日期: 2013-11-05

基金项目: 江苏省产学研前瞻性联合研究项目(BY2011105); 国家自然科学基金项目(21276126)

作者简介: 汤吉海(1974-), 男, 博士, 副教授, 主要从事绿色化学工艺研究, jhtang@njut.edu.cn; 乔旭(1962-), 男, 博士, 教授, 主要从事绿色化工技术与开发, 通讯联系人, 025-83172298, qct@njtech.edu.cn。

性能。

笔者采用一步共缩合法制备了一系列羧酸改性的 SBA-15 用于催化甘油氯化合成二氯丙醇,克服传统催化剂副产物多、回收率低等问题。

1 实验方法

1.1 试剂

聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烯三嵌段共聚物 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀, P123, 相对分子质量为 5800), Sigma-Aldrich 公司生产; 2-氰乙基三乙氧基硅烷 ((CH₃CH₂O)₃SiCH₂CH₂CN, CTES, 质量分数为 97%), 百灵威科技有限公司生产; 甘油, 南京宁之星贸易有限公司生产; 氯化氢, 淄博万达利特种气体公司生产。

1.2 催化剂制备

采用一步缩合法制备羧基改性 SBA-15^[11], 将模板剂 P123 与盐酸水溶液在 40℃ 下搅拌混合均匀, 再将一定量的正硅酸四乙酯 TEOS 和 CTES 加入到模板剂中继续搅拌 24 h, 然后装入水热合成釜于 100℃ 下老化 48 h。将老化所得产物过滤洗涤, 于 80℃ 下真空干燥可得到氰基改性的 SBA-15 (记为 x-CN-SBA-15)。x-CN-SBA-15 再经过质量分数为 48% 的浓硫酸于 95℃ 下回流 24 h, 脱除模板剂的同时将氰基氧化为羧基, 得到羧基改性的 SBA-15-COOH。通过调节 TEOS 和 CTES 的摩尔比可得到不同羧基含量的 SBA-15-COOH 催化剂, 具体的摩尔比为 (1-x)TEOS: xCTES: yHCl: 193 H₂O: 0.017 P123, x = 10%、15%、20%、30% (样品分别命名为 10-COOH-SBA-15、15-COOH-SBA-15、20-COOH-SBA-15、30-COOH-SBA-15), y = 4.0 ~ 7.0。

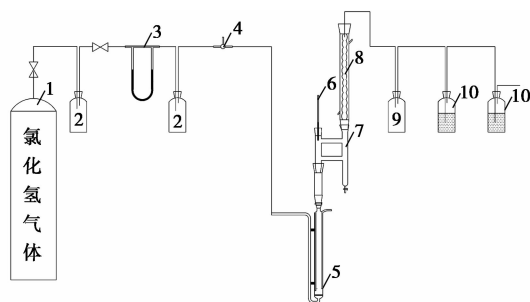
1.3 催化剂的表征

X 射线衍射 (XRD) 分析在德国 BRUKER 公司生产的 D8 Advance 型固定阳极 X 射线衍射仪上进行, Cu 靶 K α 射线, 管电压为 40 kV, 管电流为

30 mA, 扫描步长为 0.02°, 每步扫描 0.5 s。氮气吸附-脱附等温线在日本生产的 BEL SORP II 型比表面积孔容分析仪上测定。测定前样品于 200℃ 下真空预处理 3 h。采用 BET 法计算比表面积, BJH 法分析孔结构。羧基-COOH 含量采用酚酞作为指示剂, 中和法滴定分析, 通过消耗的氢氧化钠标准溶液体积测定。

1.4 氯化反应实验

甘油氯化反应实验流程如图 1 所示。甘油和催化剂一次性加入浆态床反应器中, 氯化氢钢瓶的氯化氢经过毛细管流量计计量后从反应器通入, 在反应器底部配制砂芯起分散氯化氢的作用。



1—氯化氢钢瓶; 2—缓冲瓶; 3—毛细管流量计; 4—微量调节阀; 5—浆态床反应器; 6—温度计; 7—分水器; 8—球形冷凝管; 9—缓冲瓶; 10—吸收瓶

图 1 氯化反应实验装置

反应产物采用 SP6800 型气相色谱分析, 规格为 30 m × 0.25 mm × 25 μ m 的 KR-9 型毛细管色谱柱, 检测器为氢火焰检测器, 检测器和汽化室温度为 280℃, 柱温为 180℃, 定量分析采用内标法, 内标物为 *N,N*-二甲基甲酰胺。

2 结果与讨论

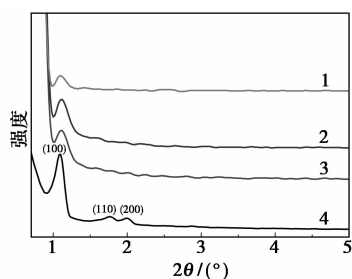
2.1 催化剂表征结果

各羧基改性的 SBA-15 的物理化学性质如表 1 所示, 小角 X 射线衍射谱图如图 2 所示。

表 1 各羧基改性的 SBA-15 的物理化学性质

材料	D_p/nm	$V_p/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_g/(\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	—COOH 的量/ $(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	理论量 ^① / $(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	嫁接率 ^② /%
SBA-15	6.18	1.51	710.11	0	—	—
10-COOH-SBA-15	6.18	1.48	682.72	1.0	1.7	66
15-COOH-SBA-15	6.18	1.43	632.73	1.4	2.5	56
20-COOH-SBA-15	5.43	1.02	608.46	1.7	3.3	51
30-COOH-SBA-15	3.72	0.92	554.91	2.2	5.0	44
使用 5 次的 20-COOH-SBA-15	4.78	0.66	375.64	0.9	—	—
再生后的 20-COOH-SBA-15	5.43	1.11	567.86	1.6	—	—

注: ①理论量: 加入的 CTES 全部转化为一 COOH 的量; ②嫁接率: 滴定所得羧基含量/理论嫁接量。



1—30-COOH-SBA-15; 2—20-COOH-SBA-15;
3—10-COOH-SBA-15; 4—SBA-15

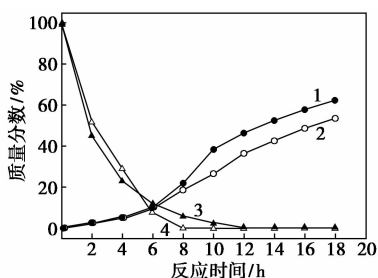
图2 羧基改性的 SBA-15 催化剂的 XRD 图

由图2可以看出,随着羧基嫁接摩尔分数的增加,SBA-15 主要特征峰 d_{100} 的强度明显下降,而嫁接了羧基官能团的 SBA-15 分子筛的 d_{110} 和 d_{200} 2 个特征峰基本消失。并且,当羧基官能团的摩尔分数超过 20% 时,SBA-15 介孔材料的衍射峰明显宽化,表明 SBA-15 的介孔有序结构有所下降^[15]。

从表1可以看出,材料的孔径、比表面积和孔体积均随着羧基质量分数的增加而降低,可能是引入的羧基占据了部分孔道的空间,从而导致了材料的孔径、孔体积、比表面积发生了变化^[11]。说明羧基的嫁接量可以通过材料合成过程的 CTES 量调变,随着 CTES 量的增加,羧基的嫁接量随之增加,但是羧基的嫁接率有所降低。

2.2 羧酸嫁接量的影响

前期研究发现^[16],甘油与氯化氢可以在氯化氢的自催化作用下合成二氯丙醇。在反应温度为 120℃,HCl 流量为 600 mL/min 条件下,考察了自催化与 20-COOH-SBA-15 在甘油氢氯化反应的区别,结果如图3所示。



1—20-COOH-SBA-15 催化二氯丙醇质量分数; 2—自催化二氯丙醇质量分数; 3—20-COOH-SBA-15 催化甘油质量分数; 4—自催化甘油质量分数

图3 甘油氢氯化反应随反应时间的变化

从图3可以看出,在反应前 6 h 内,20-COOH-SBA-15 与自催化过程的反应速度相差不大;当反应进行 8 h 后,也就是甘油反应完全后,20-COOH-

SBA-15 表现出良好的催化性能。也就是说 20-COOH-SBA-15 催化剂在一氯丙醇向二氯丙醇转化过程中具有很好的催化作用,而在甘油氢氯化合成一氯丙醇阶段的催化作用不显著。因此笔者提出一种甘油氢氯化合成的自催化与 COOH-SBA-15 串联的反应新工艺,即先采用自催化反应至甘油基本结束,然后继续采用 COOH-SBA-15 催化氢氯化。为此,下面重点考察 COOH-SBA-15 催化剂对一氯丙醇氢氯化合成二氯丙醇进行研究。

采用甘油自催化(反应温度为 120℃,反应时间为 8 h,氯化氢流量为 600 mL/min)得到的无甘油混合液作为反应原料,考察 COOH-SBA-15 催化剂的性能,其具体组成为:1-氯丙二醇质量分数为 65.21%,2-氯丙二醇质量分数为 9.88%,1,3-二氯丙醇质量分数为 17.91%,1,2-二氯丙醇质量分数为 4.05%。索尔维公司专利报道的己二酸催化剂与 x -COOH-SBA-15 催化剂性能比较见表2。

表2 不同催化剂催化性能比较

催化剂	$X_{MCP}/\%$	$S_{DCP}/\%$	$Y_{DCP}/\%$	TON ^①
无	45.1	85.4	38.5	—
SBA-15	45.5	85.5	38.9	—
10-COOH-SBA-15	53.2	85.0	45.2	159
15-COOH-SBA-15	52.5	87.8	46.1	144
20-COOH-SBA-15	55.2	88.8	49.3	129
30-COOH-SBA-15	55.7	86.5	46.7	113
己二酸(为 MCP 质量的 0.5%)	47.8	87.4	41.8	55
己二酸(为 MCP 质量的 3%)	66.7	77.1	51.4	15

注:①每摩尔羧基上生成的二氯丙醇的摩尔数;反应条件:反应液为 60 g,反应温度为 120℃,氯化氢流量为 400 mL/min,反应时间为 4 h,COOH-SBA-15 催化剂用量为一氯丙醇质量的 3%。

从表2可以看出,未嫁接羧基官能团的 SBA-15 与不加催化剂的反应结果相同,可以认为 SBA-15 对氢氯化反应没有催化作用。而加入 x -COOH-SBA-15 催化剂后,一氯丙醇转化率和二氯丙醇收率均得到提高,并且,催化剂活性顺序为 20-COOH-SBA-15 > 30-COOH-SBA-15 > 10-COOH-SBA-15,说明引入羧基官能团的 SBA-15 对氢氯化反应有促进作用。但是催化剂活性在羧基嫁接质量分数为 20% 时达到最大,因为进一步增加羧基嫁接量后,材料的结构有序性遭到破坏,比表面积和孔体积都有所下降,不利于反应及产物的扩散,从而影响了反应速率。采用等量的己二酸(质量分数为 3%)作

为催化剂时,虽然一氯丙醇的转化率比 20-COOH-SBA-15 高,但二氯丙醇选择性明显降低,己二酸(质量分数为 3%)催化的二氯丙醇收率仅比 20-COOH-SBA-15 高 2.1 个百分点,优势不明显。而加入 0.5% 的己二酸作为催化剂时,虽然其羧基官能团数量(4.1 mmol)还略高于质量分数为 3% 的 20-COOH-SBA-15(3.1 mmol),但是一氯丙醇转化率和二氯丙醇收率并未得到明显的提高。 x -COOH-SBA-15 单位羧基官能团的 TON 也是远高于己二酸,这说明嫁接羧基的 SBA-15 催化剂利用介孔分子筛的大比表面积使得羧基官能团高度分散,并且均一的介孔通道也有利于反应物和产物分子的扩散,因而在一氯丙醇氯化反应中具有良好的催化活性和选择性。

2.3 反应温度的影响

以 20-COOH-SBA-15 为催化剂,在反应液为 60 g,氯化氢流量为 400 mL/min,催化剂用量为一氯丙醇质量的 3%,反应时间为 4 h 的条件下,考察反应温度对反应的影响,结果如表 3 所示。

表 3 反应温度的影响

反应温度/°C	$X_{MCH}/\%$	$S_{DCH}/\%$	$Y_{DCH}/\%$
110	50.1	90.4	45.3
120	55.2	88.8	49.3
130	61.8	83.2	51.4

从表 3 可以看出,随着反应温度的升高,一氯丙醇转化率也随之增加,但当反应温度达到 130°C 时,二氯丙醇选择性有所降低。由于在 130°C 高温时,一氯丙醇和二氯丙醇发生聚合,从而降低了目标产物的选择性。因此选择反应温度为 120°C。

2.4 催化剂用量的影响

以 20-COOH-SBA-15 为催化剂,在反应液为 60 g,氯化氢流量为 400 mL/min,反应温度为 120°C,反应时间为 4 h 的条件下,考察催化剂用量对一氯丙醇氯化反应的影响,结果如表 4 所示。

表 4 催化剂用量对二氯丙醇收率的影响

催化剂用量/%	0	1	2	3	4
二氯丙醇收率/%	38.5	41.6	43.2	48.4	50.2

从表 4 可以看出,随着催化剂用量增加,二氯丙醇收率增加。当催化剂用量增大到 4% 时,二氯丙醇收率提高不明显。由于大的催化剂用量会造成反应液中固含量过大,对于汽液固三相浆态床反应器

的分子接触和扩散不利。故适宜的催化剂质量为一氯丙醇质量的 3%。

2.5 催化剂的循环使用

在反应液质量为 60 g,反应温度为 120°C,氯化氢流量为 400 mL/min,催化剂质量为一氯丙醇质量 3% 的条件下,20-COOH-SBA-15 催化剂的循环使用性能见表 5。

表 5 催化剂的循环使用

循环次数	1	2	3	4	5	再生后
一氯丙醇转化率/%	55.2	54.7	53.2	52.2	48.2	55.4
二氯丙醇选择性/%	88.8	88.1	88.9	88.3	87.7	88.9

从表 5 可以看出,20-COOH-SBA-15 催化剂循环使用 5 次后,一氯丙醇转化率略有降低,二氯丙醇选择性未发生明显变化。从表 1 可以看出,重复使用 5 次后,20-COOH-SBA-15 的比表面积和孔径都有一定程度的减小,同时酸量也有所降低,因此活性下降的原因可能是催化剂表面结焦堵塞了分子筛孔道。将活性下降的催化剂在 95°C 下,用质量分数为 48% 的 H_2SO_4 溶液进行再生处理后,催化剂的比表面积、孔容、酸量均得到了恢复,催化活性也得以恢复,说明羧基改性的 SBA-15 催化剂具有一定的稳定性和良好的可再生性。

3 结语

采用一步共缩合法制备了嫁接羧酸的 SBA-15 催化剂,通过 XRD、氮气吸附脱附、FT-IR 光谱、TG-DTA 等方法对其进行了表征,并考察了其对甘油和一氯丙醇氯化合成二氯丙醇的性能影响。嫁接羧酸的 SBA-15 保持了较好的介孔结构,具有较高的比表面积。COOH-SBA-15 催化剂在一氯丙醇氯化合成二氯丙醇反应中,材料表现出良好的催化活性及选择性。当羧基嫁接摩尔分数为 20%,反应时间为 4 h,二氯丙醇的收率高于无催化的收率 10 个百分点。催化剂重复使用 5 次后活性略有降低,通过质量分数为 48% 的 H_2SO_4 溶液进行再生处理后,催化剂活性可以得到恢复,表明 SBA-15-COOH 具有良好的稳定性及可再生性,有望成为甘油氯化反应的良好非均相催化剂。

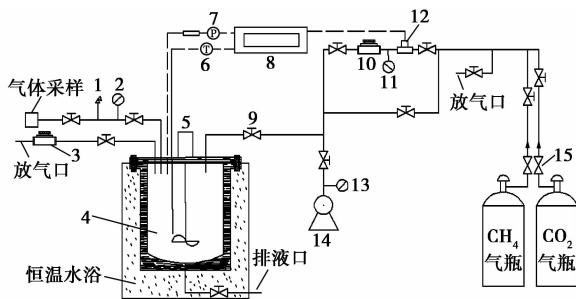
参考文献

- [1] 戴祖贵,张永强,刘易,等. 环氧氯丙烷合成的研究进展[J]. 石油化工,2008,37(7):738-743.

释的乙二醇溶液作为保证低温的循环冷却介质。磁力搅拌系统分内外 2 部分,外部置于釜体端盖上,靠直流电机进行调速,内部与外部靠磁力耦合联系。温度传感器采用 PT100 铂热电阻传感器。为了提高精度,采用四线制接法。压力传感器最大工作压力为 10 MPa,精度等级为 0.3%。数据采集系统包括 Agilent -34970A 数据采集及相应软件。实验材料需用到石英砂、去离子水、甲烷气体、CO₂ 气体、四丁基溴化铵、十二烷基硫酸钠、四氢呋喃等。实验材料及明细见表 1。

表 1 实验材料规格及来源

名称	规格	来源
CH ₄ 气体	99.99%	上海伟创标准气体有限公司
CO ₂ 气体	99.99%	上海伟创标准气体有限公司
蒸馏水		自制
石英砂	粒径 0.5 ~ 1 mm 有效孔隙率 43.31%	自制
SDS	CP	上海凌峰化学试剂有限公司
THF	AR	宜兴市达华化工有限公司
TBAB	AR	天津市精细化工研究所
乙二醇	AR	上海凌峰化学试剂有限公司



1—安全阀;2—压力表;3—背压阀;4—反应釜;5—磁力搅拌器;
6—温度传感器;7—压力传感器;8—数据采集仪;9—阀门;
10—背压阀;11—压力表;12—流量计;13—真空表;
14—真空泵;15—减压阀

图 1 CO₂ 置换法开采天然气水合物系统

1.2 实验方案

为了保证实验的科学性和可比性,天然气水合物置换实验共分为 6 组,6 组实验的天然气水合物合成部分必须在相同的条件下合成,即石英砂均为 200 g,恒温水浴温度均为 272.15 K,合成初始压力均为 7 MPa,磁力搅拌转速均为 270 r/min,并与其他操作步骤相同。具体的分组实施方案如表 2 所示。

(上接第 88 页)

- [2] Bell B M, Briggs J R, Campbell R M, *et al.* Glycerin as a renewable feedstock for epichlorohydrin production. the GTE process [J]. CLEAN-Soil Air Water, 2008, 36(8): 657 - 661.
- [3] Hill J A, Fischer J E. A synthesis of beta-chloro-allyl chloride [J]. Journal of the American Chemical Society, 1922, 44(11): 2582 - 2595.
- [4] 伊凡·德安多兰科, 克里斯蒂安·弗兰克, 罗杰·韦拉克, 等. 通过甘油的氯化制备二氯丙醇的方法: 中国, 201110205196. 4 [P]. 2011 - 10 - 19.
- [5] Kubicek P, Sladek P, Buricova I. Method of preparing dichloropropanols from glycerine: WO, 2005021476 [P]. 2005 - 03 - 10.
- [6] 许玉梅, 丁克鸿, 田宇, 等. 一种甘油催化氢氯化制备二氯丙醇的方法: 中国, 200710098343. 6 [P]. 2007 - 09 - 05.
- [7] Lee S H, Park D R, Kim H, *et al.* Effect of reaction conditions on the catalytic performance of H₃PW₁₂O₄₀ heteropolyacid catalyst in the direct preparation of dichloropropanol from glycerol in a liquid-phase batch reactor [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2008, 25(5): 1018 - 1021.
- [8] Lee S H, Park D R, Kim H, *et al.* Direct preparation of dichloropropanol (DCP) from glycerol using heteropolyacid (HPA) catalysts: A catalyst screen study [J]. Catalysis Communications, 2008, 9(9): 1920 - 1923.
- [9] Fiorilli S, Onida B, Bonelli B, *et al.* In situ infrared study of SBA-15 functionalized with carboxylic groups incorporated by a co-conden-

sation route [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(35): 16725 - 16729.

- [10] Margolese D, Melero J A, Christiansen S C, *et al.* Direct syntheses of ordered SBA-15 mesoporous silica containing sulfonic acid groups [J]. Chemistry of Materials, 2000, 12(8): 2448 - 2459.
- [11] Yang C M, Wang Y Q, Zibrowius B, *et al.* Formation of cyanide-functionalized SBA-15 and its transformation to carboxylate-functionalized SBA-15 [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2004, 6(9): 2461 - 2467.
- [12] Shen J, Herman R G, Klier K. Sulfonic acid-functionalized mesoporous silica: synthesis, characterization, and catalytic reaction of alcohol coupling to ethers [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2002, 106(39): 9975 - 9978.
- [13] 马晶, 强亮生, 薛娟琴. 改性 SBA-15 介孔分子筛的催化研究进展 [J]. 现代化工, 2012, 32(1): 9 - 13.
- [14] Bruzzoniti M C, Prella A, Sarzanini C, *et al.* Retention of heavy metal ions on SBA-15 mesoporous silica functionalised with carboxylic groups [J]. Journal of Separation Science, 2007, 30(15): 2414 - 2420.
- [15] 吴宝虎, 张书翠, 唐涛, 等. 羧基官能化 SBA-15 型介孔分子筛的小角 X 射线散射研究 [J]. 物理化学学报, 2010, (8): 2217 - 2223.
- [16] 乔旭, 汤吉海, 陈献, 等. 一种甘油与氯化氢自催化反应制备二氯丙醇的工艺及系统: 中国, 200810196436. 7 [P]. 2009 - 02 - 04. ■