

Co-LsX 催化苯乙烯生成环氧苯乙烷 绿色合成工艺研究

张旭, 张利雄, 徐南平, 王重庆

(南京工业大学化学化工学院江苏省材料化学工程重点实验室, 江苏南京 210009)

摘要:采用离子交换法制备 Co-LsX 催化剂, 分子筛经 Co^{2+} 离子交换后, 其骨架结构没有发生变化。考察了反应温度、反应时间、催化剂用量、溶剂加入量及氧气通入速率等因素对苯乙烯环氧化反应的影响。得出最佳工艺条件: 反应温度 100°C , 反应时间 6 h, Co-LsX 与苯乙烯质量比为 0.16, 混合溶剂与苯乙烯体积比为 5; $V(\text{O}_2): V(\text{苯乙烯}) = 1.3 \text{ min}^{-1}$ 。在此条件下苯乙烯转化率达到 62.5%, 环氧苯乙烷的选择性达到 57.1%。催化剂经 6 次循环使用后活性和稳定性都比较好。

关键词:离子交换; 环氧化; 环氧苯乙烷; X 型分子筛

中图分类号: TQ241.21

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)08-0044-04

Study on green synthesis technology of styrene epoxidation catalyzed by Co-LsX

ZHANG Xu, ZHANG Li-xiong, XU Nan-ping, WANG Chong-qing

(Jiangsu Provincial Key Laboratory of Materials-oriented Chemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Technology, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: The Co-LsX catalyst is synthesized via ion-exchange procedures. The basic framework structure of zeolite LsX hasn't been destroyed after Co^{2+} ion exchange. The effects of reaction temperature, reaction time, the amount of catalyst, the amount of solvent and the flow rate of oxygen on the reaction of styrene epoxidation are investigated in details. The best condition is found as follows: 100°C of reaction temperature, reacting for 6 hours, 0.16:1 of the mass ratio of Co-LsX to styrene, 5:1 of the volume ratio of mix solvent to styrene, 1.3 min^{-1} of the volume ratio of oxygen to styrene. Under these conditions, the conversion of styrene could reach 62.5%, and the selectivity of styrene oxide was 57.1%. The catalyst can be recycled for six times with high activity and stability kept.

Key words: ion exchange; epoxidation; styrene oxide; zeolite X

环氧苯乙烷是一种重要的有机中间体, 近年来国内外需求量急剧增长。目前工业上其合成方法主要是氯醇法和过氧化氢催化苯乙烯环氧化法^[1], 前者污染严重, 物耗和能耗很高; 后者虽安全, 无环境污染, 但反应所需 H_2O_2 耗量较大, 成本也较高, 因此如何减少能耗成为环氧苯乙烷绿色合成所面临的重要问题^[2-3]。以 O_2 或空气为氧化剂催化苯乙烯环氧化反应展示了诱人前景, 其中以在分子筛以“瓶中造船”方式负载金属化合物为催化剂的研究受到人们广泛关注^[4-5], 该反应体系具有成本较低、反应条件温和、催化剂与产物易于分离等优点, 但这种催化剂制备方法较为复杂。最近有文献报道以 Co^{2+} 离子交换 X 型分子筛为催化剂、以 O_2 为氧化剂, 催化苯乙烯环氧化反应^[6-7]。这种催化剂制备方法简单、活性高, 有较好的工业应用前景。笔者以低硅铝

比 X 型分子筛 (LsX) 与 Co^{2+} 离子交换物为催化剂, 找到了苯乙烯环氧化反应的最佳工艺条件。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

以 KOH、NaOH 为碱源, NaAlO_2 为铝源、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为硅源, 水热法合成低硅铝比钠钾 X 型分子筛 (LsX)^[8]。合成配比为: $n(\text{Na}_2\text{O}): n(\text{K}_2\text{O}): n(\text{Al}_2\text{O}_3): n(\text{SiO}_2): n(\text{H}_2\text{O}) = 5.5:1.65:1.2:2.2:122$, 合成液经充分搅拌后于 70°C 下老化 3 h, 96°C 晶化 2 h, 过滤, 洗涤, 100°C 烘干 24 h, 得到白色 LsX 分子筛, 其化学组成为 $0.77\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.23\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.04\text{SiO}_2$ 。

Co-LsX 用 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 LsX 分子筛离子交换法制得。具体的离子交换过程为: 2.94 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 30 mL 去离子水中, 加入 1 g

收稿日期: 2006-05-01

作者简介: 张旭(1974-), 男, 博士生; 张利雄(1969-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事分子筛的合成及催化研究, 通讯联系人, 025-83587186, mail4catalysis@yahoo.com.cn。

LsX分子筛,在搅拌状态下,27℃离子交换24 h,过滤,去离子水洗涤以除去吸附于分子筛表面的金属离子,40℃下真空干燥24 h。

1.2 催化剂的表征

X射线衍射分析(XRD)在D8 Advance型固定阳极X射线衍射仪(德国Bruker公司)上进行,Cu靶 K_{α} 射线,管电压40 kV,管电流30 mA,扫描步长为 0.02° ,每步扫描0.5 s。

样品的红外光谱(IR)在Nicolet 550 FT-IR型红外光谱仪上测定。将催化剂和KBr以质量比1:300混合,研磨并压片,测试范围为 $4\ 000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。

1.3 苯乙烯的环氧化反应

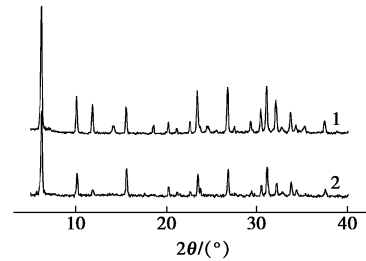
反应于带有回流装置的100 mL玻璃三口瓶中进行,催化剂、苯乙烯和溶剂一次性加入三口瓶中,于磁力搅拌下升温至指定温度,氧气经鼓泡通入反应液,反应于氧气通入时开始计时。反应结束后,混合液经离心分离取0.2 μL 样品用SP-6890型气相色谱仪(山东鲁南瑞虹)定量分析,分析条件:石英毛细管色谱柱(0.25 mm \times 30 m),柱温110℃,氮气为载气,氢火焰检测器。用校正面积归一化计算产物组成。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征结果

图1给出了LsX分子筛及Co-LsX的XRD谱,可以看出分子筛经离子交换后仍保持着各自的特征衍射峰,表明在交换过程中并没有破坏分子筛骨架结构。但比较各衍射峰可以发现,离子交换后各面衍射峰的峰强度均不同程度降低,说明离子交换后分子筛暴露的晶面数量有所降低,分子筛的稳定性有一定的下降,这与文献报道结果一致:文献[9-11]将其归因于分子筛经离子交换后,阳离子进入分

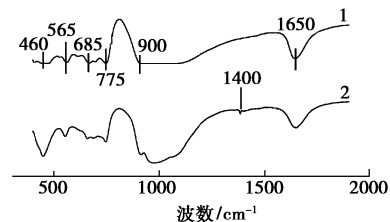
子筛孔道,分子筛的骨架结构不再如原先那样致密。



1—LsX;2—Co-LsX

图1 LsX分子筛及其 Co^{2+} 离子交换物的XRD谱

图2为LsX分子筛及Co-LsX的IR谱,可知LsX分子筛及Co-LsX在 460 cm^{-1} 有一较强吸收峰,其对应于分子筛骨架对称不敏感的四面体弯曲振动, 565 cm^{-1} 处吸收峰则为双环的外部连接,在 685 cm^{-1} 为分子筛内部四面体对称伸缩振动, 775 cm^{-1} 对应于分子筛外部连接对称振动,而 900 cm^{-1} 附近则为内部反对称伸缩振动。在 $1\ 650\text{ cm}^{-1}$ 附近有一极强的宽吸收峰,对应于分子筛中羟基谱带。从图2中还可发现,与LsX分子筛相比,Co-LsX在 $1\ 400\text{ cm}^{-1}$ 有一较弱的吸收峰,这可能是取代的金属阳离子进入骨架,由于主客体相互作用引起分子筛上的电子结构发生变化所致。由此可见,分子筛经离子交换后其基本骨架结构没有变化。



1—LsX;2—Co-LsX

图2 LsX分子筛及其 Co^{2+} 离子交换物的IR谱

(上接第43页)

- [5] Kan Chengyou, Zhu Xiaoli, Yuan Qing, *et al.* Graft emulsion copolymerization of acrylates and siloxane[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 1997, 8(11): 631-633.
- [6] Kong Xiangzheng. Core-shell latex particles consisting of polysiloxane-poly(styrene-methyl methacrylate-acrylic acid): Preparation and pore generation[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, 73(11): 2235-2245.
- [7] Landfester K, Pawelzik U, Antonietti M. Polydimethylsiloxane latexes and copolymers by polymerization and polyaddition in miniemulsion[J]. *Polymer*, 2005, 46(23): 9892-9898.
- [8] Furukawa H, Kato Y, Ando N, *et al.* Cure mechanism and properties of acrylosilane coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 1994, 24(1/2/

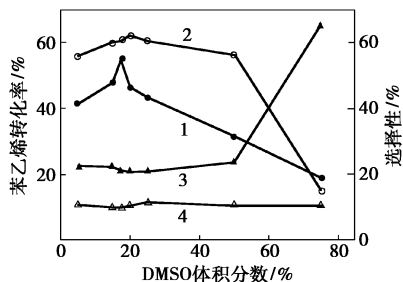
3/4): 81-99.

- [9] 徐祖顺,封麟先,陈永春,等.两亲聚合物溶液性质及其乳液聚合的研究进展[J]. *高分子材料科学与工程*, 1998, 14(4): 1-4.
- [10] Yuki K, Nakamae M, Sato T, *et al.* Physical properties of copolymer emulsions using poly(vinyl alcohol) as a protective colloid in comparison with those using surfactants[J]. *Polymer International*, 2000, 49(12): 1629-1635.
- [11] Sato T, Okaya T. Regulation in free-radical polymerization of vinyl acetate and synthesis of endgroup-modified poly(vinyl) alcohols[J]. *Macromol Chem*, 1993, 194: 163-175.
- [12] Yuki K, Sato T, Maruyama H, *et al.* The role of polyvinyl alcohol in emulsion polymerization[J]. *Polymer International*, 1993, 30(4): 513-517. ■

2.2 苯乙烯环氧化反应

2.2.1 混合溶剂的影响

文献[6-7]研究采用二甲基甲酰胺为溶剂,反应条件为:苯乙烯 1.2 mL, $m(\text{Co-LsX}) : m(\text{苯乙烯}) = 0.16$, $V(\text{溶剂}) : V(\text{苯乙烯}) = 16$, 反应温度 100°C , 反应时间 4 h; $Q(\text{O}_2) / V(\text{苯乙烯}) = 2.5 \text{ min}^{-1}$, $Q(\text{O}_2)$ 为 O_2 体积流量。在此实验条件下, 苯乙烯转化率 44.2%、环氧苯乙烷的选择性为 60.0%。



1—苯乙烯转化率; 2—环氧苯乙烷选择性;
3—苯甲醛选择性; 4—苯甲酸选择性

图 3 二甲基亚砷含量对反应转化率及选择性的影响

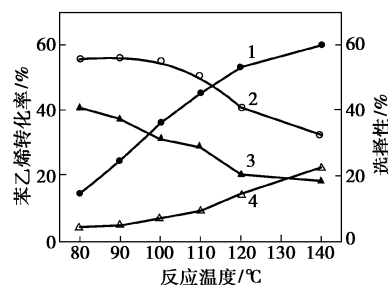
图 3 为不同体积分数的二甲基甲酰胺(DMF)和二甲基亚砷(DMSO)混合物为溶剂对反应转化率及选择性的影响(反应条件同上), 可见于二甲基甲酰胺中掺入少量的二甲基亚砷, 苯乙烯转化率及环氧苯乙烷的选择性均有不同程度的提高。当二甲基亚砷占总体积分数的 17.5% 时, 苯乙烯转化率达到 54.1%, 超过文献值, 而环氧苯乙烷的选择性也与文献报道值相当, 当进一步提高二甲基亚砷掺入量, 苯乙烯转化率则迅速下降。

二甲基亚砷掺入量过多, 苯乙烯转化率和环氧化物的选择性均较低, 其原因可能是由于二甲基亚砷与催化活性位有较强的配位作用, 限制了反应物在活性位上的吸附; 而当于二甲基甲酰胺中掺入少量二甲基亚砷时, 二甲基亚砷的强配位作用能够加快产物从活性位上的脱附, 可促进反应的进行。综合考虑, 采用混合溶剂中 DMSO 体积占总体积的 17.5% 为宜。

2.2.2 反应温度的影响

在苯乙烯 6 mL、其他参数如 2.2.1 的条件下, 考察温度对反应结果的影响, 实验结果如图 4 所示, 可知在此反应体系中, 反应主要产物为环氧苯乙烷、苯甲醛和苯甲酸, 3 者的选择性占总产物的 90% 以上。随着反应温度升高, 苯乙烯转化率不断提高, 但各产物的选择性却差别很大, 环氧苯乙烷和苯甲醛的选

择性随温度升高而降低, 而苯甲酸的选择性随温度升高迅速增加。



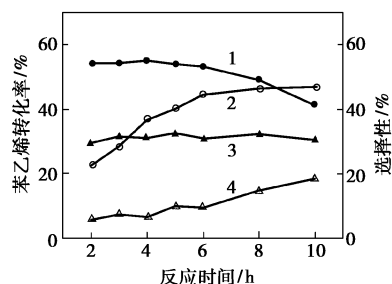
1—苯乙烯转化率; 2—环氧苯乙烷选择性;
3—苯甲醛选择性; 4—苯甲酸选择性

图 4 反应温度对反应转化率及选择性的影响

温度升高有利于扩散, 提高了反应速率, 从而提高苯乙烯转化率。在实验的多相反应体系中, 反应过程应为催化剂首先与氧化剂作用生成氧化活性物种, 然后苯乙烯通过相间扩散与活性物种接触进而发生环氧化反应。整个反应过程涉及相间扩散, 因此高温有利于反应的进行。而环氧苯乙烷选择性随温度升高下降, 是由高温下苯乙烯发生深度氧化生成苯甲酸及其他杂质所致。综合考虑转化率和选择性, 反应温度以 100°C 为宜。

2.2.3 反应时间的影响

保持其他条件不变, 于 100°C 下考察反应时间对反应的影响, 结果如图 5 所示。由图 5 可见在反应时间 2~6 h 内, 苯乙烯的转化率随时间延长上升很快; 当反应时间 > 6 h 后, 苯乙烯的转化率曲线趋于平缓。这说明苯乙烯氧化反应进行得较快, 反应 6 h 以后已基本接近平衡。



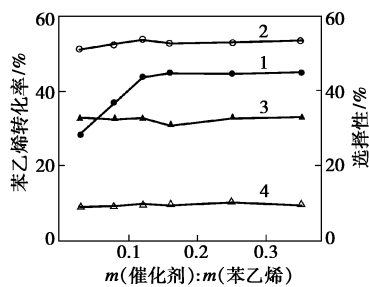
1—苯乙烯转化率; 2—环氧苯乙烷选择性;
3—苯甲醛选择性; 4—苯甲酸选择性

图 5 反应时间对反应转化率及选择性的影响

在反应时间 2~6 h 内, 环氧苯乙烷的选择性变化不大; 当反应时间 > 6 h 后, 随着反应时间的进一步延长, 环氧苯乙烷的选择性下降, 其原因是反应时间延长使苯乙烯深度氧化生成苯甲酸及其他杂质。所以 6 h 为最佳的反应时间。

2.2.4 催化剂用量的影响

固定其他条件不变,改变催化剂的加入量,考察其对反应结果的影响,实验结果如图6所示。当 $m(\text{Co-LsX}):m(\text{苯乙烯}) < 0.12$ 时,苯乙烯转化率很低,这是因为催化剂用量过少,反应不能充分进行;随着催化剂用量的进一步增加,苯乙烯的转化率迅速提高;当 $m(\text{Co-LsX}):m(\text{苯乙烯})$ 为0.16时,再增加催化剂的量,苯乙烯转化率基本保持不变。由图6还可以看出,在反应过程中,各产物的选择性随催化剂用量基本不变。



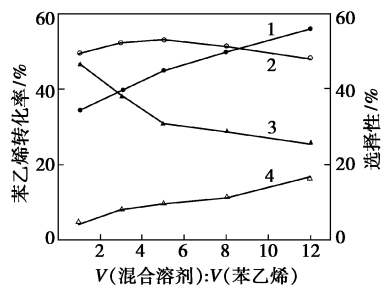
1—苯乙烯转化率;2—环氧苯乙烯选择性;
3—苯甲醛选择性;4—苯甲酸选择性

图6 催化剂用量对反应转化率及选择性的影响

造成上述的原因是反应过程中需要有足够多的催化剂与氧形成氧化活性物种,氧化活性物种起到转移氧至反应底物的作用。因此在此反应条件下,加入足够量的催化剂就能使反应充分进行。催化剂加入量过多并不能使生成物产量增加,选择 $m(\text{Co-LsX}):m(\text{苯乙烯}) = 0.16$ 。

2.2.5 混合溶剂用量的影响

混合溶剂加入量对苯乙烯环氧化反应的影响如图7所示。随着混合溶剂量的增加,苯乙烯转化率显著提高,但环氧苯乙烯的选择性变化不显著,当 $V(\text{混合溶剂}):V(\text{苯乙烯}) > 5$ 时,环氧苯乙烯选择性呈下降趋势。溶剂可减少反应体系在相转移中的阻力,增大其与催化剂活性中心接触的机会,因此随



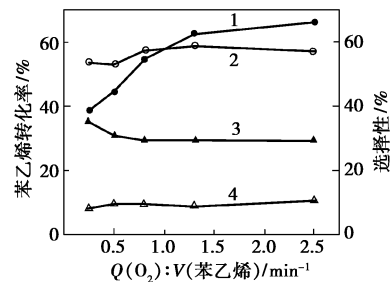
1—苯乙烯转化率;2—环氧苯乙烯选择性;
3—苯甲醛选择性;4—苯甲酸选择性

图7 溶剂用量对反应转化率及选择性的影响

着溶剂比的增加,苯乙烯转化率提高。但同时溶剂量的加大也造成副反应速度加快,苯乙烯被深度氧化生成苯甲酸量增加。综合考虑 $V(\text{混合溶剂}):V(\text{苯乙烯}) = 5$ 为宜。

2.2.6 氧气流量的影响

图8为不同氧气通入速率对反应转化率及选择性的影响。当氧气流量过小,反应物转化不完全,因此苯乙烯转化率低;随着氧气流量进一步增加,苯乙烯转化率显著提高。可见反应需要足够的氧气才能充分进行。同时可看到,氧气通入速率对各产物的选择性影响不大,当 $Q(\text{O}_2)/V(\text{苯乙烯}) > 0.8 \text{ min}^{-1}$ 时,各产物的选择性已不再随之发生变化。在此反应条件下,氧气通入速率以 $Q(\text{O}_2)/V(\text{苯乙烯}) = 1.3 \text{ min}^{-1}$ 为宜。



1—苯乙烯转化率;2—环氧苯乙烯选择性;
3—苯甲醛选择性;4—苯甲酸选择性

图8 O_2 通入速率对转化率及选择性的关系

2.2.7 催化剂寿命实验

将反应后的Co-LsX离心,用混合溶剂充分洗涤,考察催化剂的寿命。催化剂经1次使用后,其活性稍有下降,这与 Co^{2+} 所在的活性位有关。文献[6]认为催化剂经高温处理,其超笼中的 Co^{2+} 向方钠石笼转移,进一步转移到六方柱笼,而超笼中的 Co^{2+} 活性中心位才最具有催化活性。重复使用2次以后的催化剂,其活性基本不变,催化剂经6次循环使用后,其活性和稳定性仍比较好。

3 结论

采用 Co^{2+} 离子交换X型分子筛为催化剂,氧气为氧化剂,考察了各种因素对苯乙烯环氧化反应的影响,结果表明最佳工艺条件:混合溶剂比例为 $V(\text{二甲基甲酰胺}):V(\text{二甲基亚砜}) = 82.5:17.5$, $m(\text{Co-LsX}):m(\text{苯乙烯}) = 0.16$, $V(\text{溶剂}):V(\text{苯乙烯}) = 5$,反应温度 100°C ,反应时间6 h, $Q(\text{O}_2)/V(\text{苯乙烯}) = 1.3 \text{ min}^{-1}$ 。在此条件下苯乙烯的转化率达

(下转第51页)

槽,然后一部分由回流泵升压后回流至加压塔塔顶,其余部分经加压塔精甲醇冷却器冷却至温度 $\leq 40^\circ\text{C}$,作为产品送入精甲醇储槽。

由加压塔塔底排出的甲醇溶液换热后经减压阀送至常压精馏塔。从塔顶排出的甲醇蒸气经甲醇冷却器冷至 $\leq 40^\circ\text{C}$,气液混合物进入常压塔回流槽,甲醇液体经加压后一部分作为回流送入常压精馏塔顶部,其余部分作为产品送往精甲醇储槽。常压塔底排出的废水在甲醇质量分数小于0.1%时,经废水冷却器冷却送往废水地下槽,经废水泵送至污水处理工序。

1.5.2 工艺特点

为了提高甲醇收率和降低蒸汽消耗,该公司采用三塔精馏。三塔精馏的特点在于塔顶产品蒸气的冷凝潜热得到了回收利用,降低了精馏相同的水蒸气、冷却水和电的用量,具有显著的节能效果,该生产控制的关键在于加压塔和主塔的能量分配得更合理,三塔精馏比双塔精馏生产每吨甲醇消耗水蒸气量减少0.5 t,冷却水量减少5 t,电耗减少3 kWh,理论上比双塔精馏节能20%,运行更经济。第1塔为预塔操作,主要为脱除轻组分;第2塔为加压操作,回收纯甲醇;第3塔为常压操作,分离高沸物与水。

2 经济分析

采用水煤浆加压气化能降低7.0%的煤耗,煤按400元/t计,日耗1000 t煤的新型气化炉可节约成本840万元/a。采用全气量通过部分冷凝法变换工艺技术,简化了流程,减少了部分设备,节省投资费用100多万元。由于在变换之前从合成气中集中回收低位热能,变换之后剩余的水蒸汽潜热已经很少,多回收低压蒸汽8 t/h,低压蒸汽以50元/t计算,全年回收蒸汽费用320万元。

采用部分冷凝变换工艺,由于入变换炉的合成水蒸气含量很低,加快了开车速度,避免开停车时变换带水,减轻了变换催化剂的粉化,延长了催化剂寿命,预计节约变换催化剂费用40万元/a。采用三塔精馏降低甲醇合成成本是节能的主要方向,预计全年可节约水蒸气成本120万元。

综上所述,该公司采用新型对置四喷嘴加压气化、部分气量通过部分冷凝变换、NHD脱硫、三塔精馏等工艺生产甲醇可节省投资1420万元,每年节省操作费用420万元,甲醇生产成本每吨节约15元,全年可获得经济效益360万元,具有可观的应用前景。■

(上接第47页)

到62.5%,环氧苯乙烯的选择性达到57.1%。催化剂经6次循环使用后,仍可保持较好的活性和稳定性。

参考文献

- [1] 《化工百科全书》编辑委员会. 化工百科全书:第7卷[M]. 北京: 化学工业出版社, 1994.
- [2] 徐成华, 吕绍洁, 邱发礼. 苯乙烯环氧化制环氧苯乙烯的研究[J]. 石油与天然气化工, 1998, 27(2): 72-77.
- [3] 张术栋, 徐成华, 冯良荣, 等. 烯环氧化及其催化剂的研究进展[J]. 合成化学, 2003, 11(4): 294-306.
- [4] Rao S N, Munshi K N, Rao N N, *et al.* Synthesis, spectral and X-ray structural characterization of [cis-MoO₂(L)(solv)] (L = salicylidene salicyloyl hydrazine) and its use as catalytic oxidant[J]. Polyhedron, 1999, 18(19): 2491-2497.
- [5] Rao S N, Munshi K N, Rao N N. Catalytic oxidation of styrene using cis-MoO₂(L)(solv) [L = salicylidene salicyloyl hydrazine] and its zeolite composite as catalysts in the presence of molecular oxygen[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2000, 156(1/2): 205-211.
- [6] Tang Qinghua, Wang Ye, Liang Jun, *et al.* Co²⁺-exchanged faujasite zeolites as efficient heterogeneous catalysts for epoxidation of styrene with molecular oxygen[J]. Chemical Communications, 2004(4): 440-441.
- [7] Tang Qinghua, Zhang Qinghong, Wu Hongli, *et al.* Epoxidation of styrene with molecular oxygen catalyzed by cobalt(II)-containing molecular sieves[J]. Journal of Catalysis, 2005, 230(2): 384-397.
- [8] 徐如人. 分子筛与多孔材料化学[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [9] Diaz E, Ordonez S, Vega A, *et al.* Characterization of Co, Fe and Mn-exchanged zeolites by inverse gas chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1049(1/2): 161-169.
- [10] Sarbak Z, Lewandowski M. Catalytic elimination of nitrogen organic compounds from the coal-liquid and structural properties of NiMo catalysts supported on NaX and NaY zeolites modified with transition metal cations[J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 208(1/2): 317-321.
- [11] Mohamed M M, Eissa N A. Characterization of intrazeolitic Fe³⁺ prepared by chemical vapor deposition of [(C₅H₅)Fe(CO)₂]₂ inside NaY and FSM-16 zeolites and their catalytic activities towards phenol hydroxylation[J]. Materials Research Bulletin, 2003, 38(15): 1993-2007. ■