

$\text{Fe}_{1/2}\text{Al}_{1/2}\text{PO}_4$ 催化 1, 2-二氯丙烷脱氯氧化制备环氧丙烷

钟顺和* 顾修君 李兴波 肖秀芬

(天津大学化工学院 天津 300072)

关键词 二氯丙烷, 脱氯, 氧化, 环氧丙烷, $\text{Fe}_{1/2}\text{Al}_{1/2}\text{PO}_4$

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2001) 01-0081-03

1, 2-二氯丙烷是环氧氯丙烷和以氯醇法生产环氧丙烷的副产物, 除少量被用作溶剂、洗涤剂、有机合成及树脂、农药原料外, 绝大部分当作燃料烧掉, 造成资源浪费和环境污染^[1-3]。利用 1, 2-二氯丙烷生产丙烯已有研究报道^[4]。用来生产环氧丙烷, 只有 Hollmann 等^[5]采用多步法得以实现, 但过程过于复杂, 并且在反应中有大量难以处理的无机盐废液生成, 所采用的酸性或碱性催化剂以及反应过程中生成的羧酸对设备有强烈的腐蚀性。本文以 $\text{Fe}_{1/2}\text{Al}_{1/2}\text{PO}_4$ 为催化剂, 以水为氧化剂从 1, 2-二氯丙烷制取环氧丙烷, 得到了活性和选择性均较理想的结果。

将分析纯的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 按催化剂组成要求的比例在室温和充分搅拌下溶于适量去离子水中, 制得溶胶; 在 0°C 和充分搅拌下, 向溶胶中加入一定量的环氧丙烷, 室温下老化 20 h 后, 分别在 60°C 和 120°C 干燥 10 h, 无水乙醇洗涤, 在 N_2 气氛下经 300°C 煅烧 20 h 和在空气气氛下 550°C 煅烧 10 h 后, 制得 $\text{Fe}_{1/2}\text{Al}_{1/2}\text{PO}_4$ 催化剂。以同样方法制备 FePO_4 和 AlPO_4 催化剂。

仪器为 HITACHI 270-30 型红外光谱仪。自制铜质样品池具有 KBr 窗口, 与高真空 (1.3×10^{-4} Pa) 系统相连。固体材料采用 KBr 薄片负载法制样, 采用双光路法在室温下进行红外扫描。美国 Quantachrom 公司的 CHEMBET 3000 脉冲化学吸附仪。日本理学 2038 型 X 射线衍射仪。 $\text{FeK}\alpha$ Ni 滤波; 管电压: 30 kV; 管电流: 30 mA。日本 JEM 100CXII 透射电子显微镜, 采用颗粒悬浮法制样, 在 100 kV 下观察催化剂的表面形貌及颗粒大小。

以 1, 2-二氯丙烷和水为原料, 在常压微反装

置上进行催化剂的脱氯氧化反应。催化剂装填量 1 mL, 原料气和反应产物组成用 SP-2305 型气相色谱仪分析, C-EIB 型色谱处理机计算结果。

结果与讨论

催化剂的 IR 表征结果如图 1。由图可见, 各谱图在 1350 cm^{-1} 附近有较尖锐的弱吸收谱带, 在 $1200\sim 950\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现了比较宽的红外

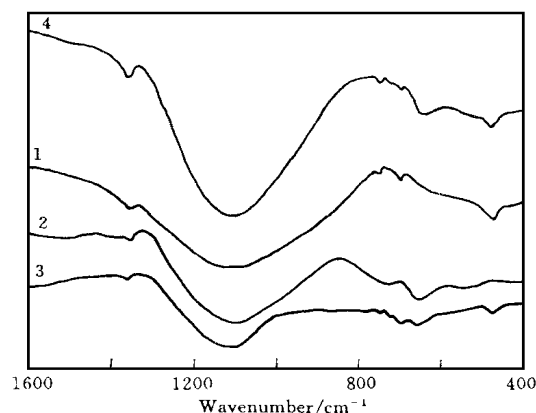


图 1 $\text{Fe}_{1/2}\text{Al}_{1/2}\text{PO}_4$ 的红外吸收谱图

Fig. 1 IR spectra of $\text{Fe}_{1/2}\text{Al}_{1/2}\text{PO}_4$

1. AlPO_4 ; 2. FePO_4 ; 3. $\text{Fe}_{1/2}\text{Al}_{1/2}\text{PO}_4$; 4. $\text{FePO}_4 + \text{AlPO}_4$

吸收谱带, 这是磷酸盐的特征吸收谱带, 表明 $\text{Fe}_{1/2}\text{Al}_{1/2}\text{PO}_4$ 仍然是磷酸盐。 AlPO_4 的谱图中, $750\sim 700$ 和 475 cm^{-1} 的吸收谱带代表 $\text{Al}-\text{O}$ 键的吸收谱带; FePO_4 的谱图中, 720 和 650 cm^{-1} 是 $\text{Fe}-\text{O}$ 键的吸收谱带; $\text{FePO}_4-\text{AlPO}_4$ 混合盐的谱图中同时出现上述吸收谱带, 而在 $\text{Fe}_{1/2}\text{Al}_{1/2}\text{PO}_4$ 的谱图中, 除了上述吸收谱带外, 未有新的吸收谱带出现, 只是吸收波数与 AlPO_4 、 FePO_4 混合盐的谱带波数略有不同, 说明在 $\text{Fe}_{1/2}\text{Al}_{1/2}\text{PO}_4$ 中没有新的物相形成, 只是 FePO_4 和 AlPO_4 两种磷酸盐的混合, 但由于二者之间存在较弱的相互作用, 使

吸收谱带波数略有变化.

BET测定结果表明, FePO_4 的比表面积为 $51\text{ m}^2/\text{g}$, AlPO_4 的比表面积为 $80\text{ m}^2/\text{g}$, 采用溶胶-凝胶法制备的 $\text{Fe}_{1/2}\text{Al}_{1/2}\text{PO}_4$ 催化剂的比表面积为 $238\text{ m}^2/\text{g}$, 这是由于 AlPO_4 的加入, 使其比表面积约为 FePO_4 的 5 倍.

XRD表征结果见图 2 在 XRD衍射图的 $2\theta^\circ$ 处出现了 1 个较大的弥散宽峰, 没有形成尖锐的谱峰, 说明 $\text{Fe}_{1/2}\text{Al}_{1/2}\text{PO}_4$ 为一种非晶态固体. 结合 IR 结果可知, $\text{Fe}_{1/2}\text{Al}_{1/2}\text{PO}_4$ 的微晶在局部上 Fe-Al-P-O 有规律地组成一定的空间几何结构, 但可能由于化学组成符合 FePO_4 的微区被化学组成符合 AlPO_4 的微区均匀地隔开, 使得这种结构不具有空间延伸性, 因而形成一种非晶态固体.

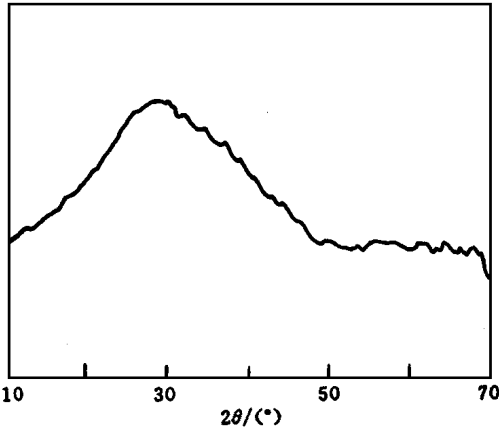


图 2 $\text{Fe}_{1/2}\text{Al}_{1/2}\text{PO}_4$ 的 XRD衍射图
Fig. 2 An XRD pattern for $\text{Fe}_{1/2}\text{Al}_{1/2}\text{PO}_4$

由 TEM 表征结果 (图 3) 可见, 催化剂颗粒分布较均匀, 且粒径较小, 平均粒径约为 10 nm .

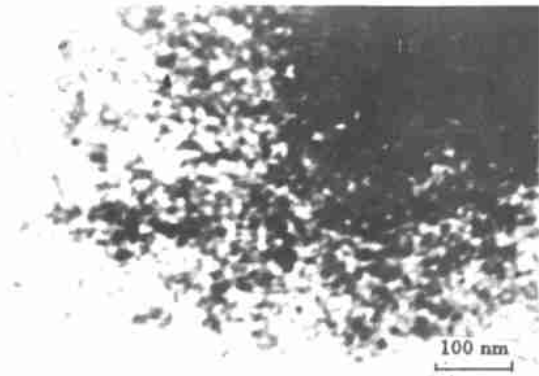


图 3 $\text{Fe}_{1/2}\text{Al}_{1/2}\text{PO}_4$ 的 TEM 照片
Fig. 3 TEM photograph of $\text{Fe}_{1/2}\text{Al}_{1/2}\text{PO}_4$

由以上表征结果看出: $\text{Fe}_{1/2}\text{Al}_{1/2}\text{PO}_4$ 催化剂

是由分布均匀的纳米级 FePO_4 和 AlPO_4 微粒组成, 是比表面积较大的非晶态固体.

$\text{Fe}_{1/2}\text{Al}_{1/2}\text{PO}_4$ 催化剂的反应性能评价结果如

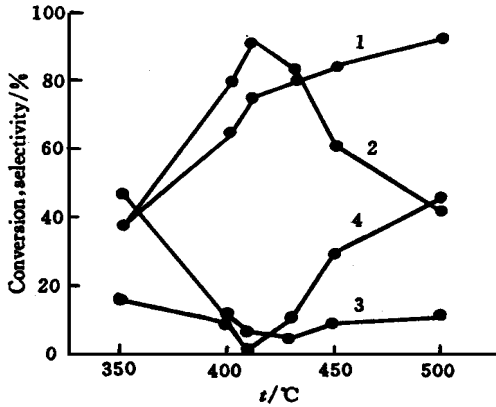


图 4 温度对 $\text{Fe}_{1/2}\text{Al}_{1/2}\text{PO}_4$ 催化剂反应性能的影响

Fig. 4 Effect of temperature on the reactivity of $\text{Fe}_{1/2}\text{Al}_{1/2}\text{PO}_4$ catalyst

1. conversion; 2. selectivity of propylene oxide;
3. selectivity of propene; 4. selectivity of polypropylene
Reaction conditions $GHSV = 612\text{ h}^{-1}$,
 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}) = 3.5$

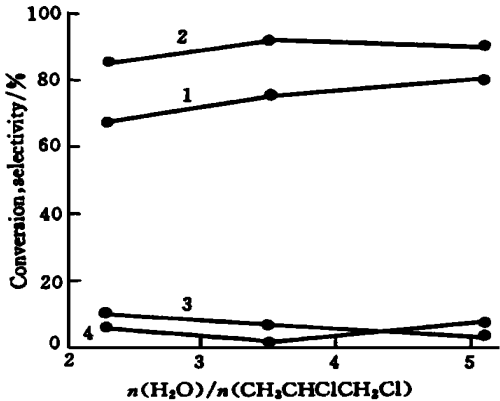


图 5 原料配比对 $\text{Fe}_{1/2}\text{Al}_{1/2}\text{PO}_4$ 催化剂反应性能的影响

Fig. 5 Effect of reactant ratio on the reactivity of $\text{Fe}_{1/2}\text{Al}_{1/2}\text{PO}_4$ catalyst
curve 1-4 see Fig. 4

Reaction conditions $t = 410^\circ\text{C}$, $GHSV = 612\text{ h}^{-1}$

图 4~图 6, 从中可见, 温度过低将不利于中间产物丙烯的进一步环氧化生成环氧丙烷的反应, 温度过高将导致丙烯聚合反应的加剧; 原料配比 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl})$ 大, 空速小, 停留时间长时都有利于中间产物丙烯的环氧化反应或聚合反应, 分别生成环氧丙烷和聚丙烯. 由此可见,

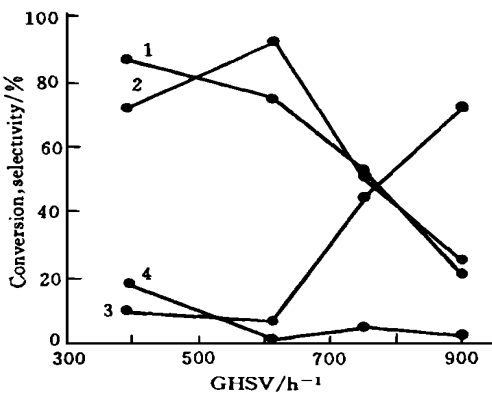


图 6 空速对 Fe_{1/2}Al_{1/2}PO₄ 催化剂反应性能的影响

Fig. 6 Effect of space velocity on the reactivity of Fe_{1/2}Al_{1/2}PO₄ catalyst
curve 1~ 4 see Fig. 4

Reaction conditions $t = 410^{\circ}\text{C}$,
 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{C}_3\text{H}_7\text{CHClCH}_2\text{Cl}) = 3.5$

1, 2-二氯丙烷先是脱氯生成丙烯, 丙烯再继续环氧化生成环氧丙烷或聚合生成聚丙烯. 由反应结果还看出: 在反应温度 410°C , $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{C}_3\text{H}_7\text{CHClCH}_2\text{Cl}) = 3.5$, 空速 612 h^{-1} 的条件下, 催化剂的活性和环氧丙烷的选择性较优. 使用不同组成的催化剂的反应性能评价结果

如表 1 所示, 可见单独以 AlPO_4 为催化剂时没有环氧丙烷生成, 只有丙烯和聚丙烯; 而以 FePO_4 为催化剂时则 3 种产物均有, 说明 FePO_4 是实现 1, 2-二氯丙烷脱氯氧化的关键活性组分, AlPO_4 的作用是增加催化剂的比表面积, 分散催化剂活性组分 FePO_4 , 提高催化剂的活性和选择性.

表 1 催化剂组成对反应性能的影响
Tab. 1 Effect of catalyst composition on the reactivity

Catalyst	Fe _{1/2} Al _{1/2} PO ₄	FePO ₄	AlPO ₄
Conv. $\text{C}_3\text{H}_7\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ %	64.3	23.7	35.2
Sele. propylene oxide %	79.4	52.1	0
Sele. propene %	11.3	34.3	42.3
Sele. polypropylene %	9.3	13.6	57.7

Reaction conditions $t = 410^{\circ}\text{C}$; $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{C}_3\text{H}_7\text{CHClCH}_2\text{Cl}) = 3.5$; $\text{GHSV} = 612\text{ h}^{-1}$.

参 考 文 献

- 1 LI Zhi-Qiang (李志强), LI Hui-Nan (李辉南). *Liaoning Huagong* (辽宁化工), 1992, **21**(2): 29
- 2 LIU Hou-Quan (刘厚全), YAN Mao-Su (晏懋). *Shiyou Huagong* (石油化工), 1993, **22**(9): 621
- 3 CHENG Ben-Cheng (成本诚). *Hunan Huagong* (湖南化工), 1990, **2** 3
- 4 GU Xiu-Jun (顾修君), ZHONG Shun-He (钟顺和). *Yingyong Huaxue* (应用化学), 1999, **16**(6): 5
- 5 Hollmann H G. EP 0 293 707, 1988

Fe_{1/2}Al_{1/2}PO₄ Catalyst for Preparation of Propylene Oxide from 1, 2-Dichloropropane

ZHONG Shun-He*, GU Xiu-Jun, LI Xing-Bo, XIAO Xiu-Fen
(College of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract The title catalyst was prepared by the sol-gel method. The surface composite, structure, specific area and catalytic behavior have been investigated by IR, BET, XRD, TEM techniques. The results showed that the catalyst is an amorphous composed of FePO₄ and AlPO₄ with specific area about 238 m²/g and average granule size less than 10 nm. Under proper reaction conditions the conversion of 1, 2-dichloropropane was more than 64% and the selectivity to propylene oxide was more than 79%.

Keywords dichloropropane, dechlorination, oxidation, propylene oxide, Fe_{1/2}Al_{1/2}PO₄