

文章编号:1674-2869(2013)10-0023-05

丙烯在甲醇-双氧水中的溶解度

向 丽^{1,2,3},王 燕^{2,3},程 健^{2,3*},林 民⁴,朱 斌⁴

(1. 武汉工程大学邮电与信息工程学院,湖北 武汉 430074;

2. 武汉工程大学绿色化工过程省部共建教育部重点实验室,湖北 武汉 430074;

3. 武汉工程大学湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室,湖北 武汉 430074;

4. 中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院,北京 100083)

摘 要:钛硅分子筛催化丙烯环氧化是一条生产环氧丙烷的清洁工艺,其多相反应体系的相态研究是优化该反应体系的基础.利用可视相平衡仪在不同条件下测量了丙烯在甲醇-双氧水中的溶解度.结果表明,体系温度、双氧水有效质量浓度和甲醇含量是影响丙烯溶解度的关键因素.在双氧水:丙烯:甲醇摩尔比一定、温度相同且体系均为气-液-液三相平衡的条件下,30%(质量分数)双氧水氧化体系甲醇相中丙烯的溶解度低于50%(质量分数)双氧水氧化体系.在双氧水有效含量不同的两种氧化体系中,当甲醇含量较低时,体系呈现为气-液-液三相平衡,在30~60℃范围内可通过升温提高丙烯的溶解度;提高甲醇含量到一定程度时,体系液相在较低的温度下即可呈均相,为丙烯环氧化提供良好的反应环境.

关键词:丙烯;环氧丙烷;环氧化;溶解度

中图分类号:TQ221.212;O642.42

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2013.10.005

0 引 言

环氧丙烷是非常重要的基础化工原料,主要用于生产聚醚多元醇、丙二醇和各类非离子表面活性剂等^[1].传统的环氧丙烷工业生产方法主要为氯醇法,该方法流程长、辅助原料氯成本高、能耗大,并且对环境产生严重污染^[2-3].钛硅分子筛催化剂的成功开发为丙烯环氧化生产环氧丙烷开辟了一条新道路,该工艺有流程简单、反应条件缓和、副产物少、能耗低和污染少等优点^[4-6].

钛硅分子筛催化丙烯环氧化生产环氧丙烷以甲醇为溶剂,双氧水为氧化剂,通常条件下该反应体系为多相反应体系,反应条件下该体系的相态及丙烯在甲醇相中的溶解度对反应动力学有重要的影响,而相关研究鲜有报道公开.鉴于该体系的相态及丙烯在甲醇相中的溶解度对反应动力学的重要意义,本研究利用可视相平衡仪对不同温度、压力和物料配比下的双氧水-丙烯-甲醇体系相态变化规律和丙烯在甲醇-双氧水(甲醇相)中的溶解度进行了研究.研究结果表明一定温度、压力下丙烯在双氧水-甲醇中的饱和溶解度是影响双氧水-丙烯-甲醇体系相态的直接因素,体系相态和丙

烯的溶解度数据对丙烯环氧化生产环氧丙烷具有指导作用.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

无水甲醇,分析纯,质量分数高于99.5%,国药集团化学试剂有限公司.双氧水(有效成分为过氧化氢,即 H_2O_2),分析纯, H_2O_2 质量分数有30%和50%两种(下文中双氧水有效含量均为 H_2O_2 的质量分数),国药集团化学试剂有限公司.丙烯,聚合级,质量分数大于99.6%.

1.2 实验仪器

相态观测设备为江苏华安科研仪器有限公司生产的XPH-2型长窗高压相平衡仪,其原理流程见图1.该仪器由两部分组成,即进料系统和带视窗的相平衡池.进料系统为手控计量泵,通过该系统可以定量输送物料进入平衡池,调节平衡池压力.带视窗的相平衡池可实时观测到平衡池内的相状态,平衡池内带有搅拌设施,可以强化相间的传质,保证相平衡状态的建立.此外,平衡池还带上下取样口,可以取出不同相的样用于测定相组成.

收稿日期:2013-08-22

基金项目:石油化工催化材料与反应工程国家重点实验室开放课题资助

作者简介:向 丽(1983-),女,湖北鄂州人,讲师,博士.研究方向:超临界流体技术研究.*通信联系人

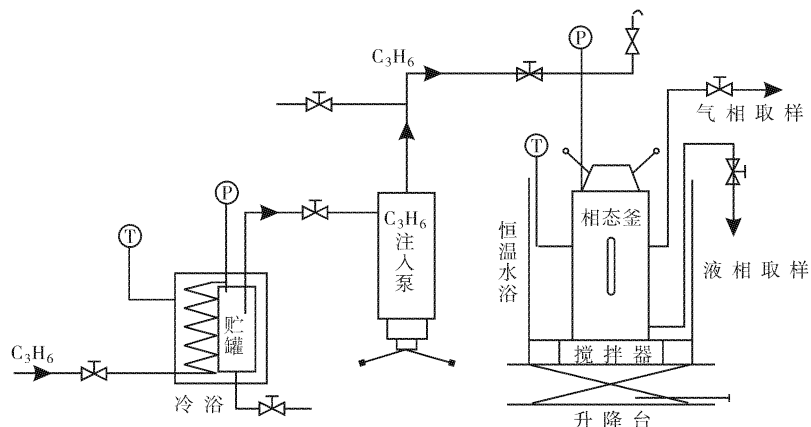


图 1 相平衡仪原理流程图

Fig. 1 The principle process drawing of phase equilibrium apparatus

1.3 实验方法

通过在不同条件下的相态观测可知,在一定的物料配比条件下,双氧水-丙烯-甲醇体系在低温下的相态可呈现为一个气-液-液三相体系.最上层为富含丙烯的气相;中间层为富含丙烯的丙烯相;最下层为富含甲醇和双氧水相的甲醇相,该相中溶解有一定量的丙烯.由于温度和压力的变化会导致丙烯在甲醇-双氧水中的溶解度发生改变,为了确保取出的液相和平衡池中对应的液相一致,并保证在取样过程中平衡池内的相状态及平衡状态不会发生变化,设计了特定体积的取样管,该取样管的有效体积比平衡池的体积小得多.将该取样管与平衡池连接后,先将取样管中空气抽走,再通过特定阀门将平衡池内的液相取到取样管内,称重并获得取出的液相的质量,然后将取样管连接到排水取气装置上,打开取样管阀门,由于压力的降低,溶解在甲醇相中的丙烯会析出,利用排水法测量丙烯气体体积并计算丙烯质量.每组条件下重复取样三次,取三组实验的均值作为实验结果.

1.4 溶解度的计算

记录实验测定时的系统温度、系统压力、室温和排水法得到的丙烯气体的体积.利用理想气体状态方程计算析出的丙烯的质量,溶解度定义为

每克液体中溶解丙烯的质量,即:

丙烯在甲醇相中的溶解度(g/g) = 丙烯质量 / 甲醇液相总质量

2 结果与讨论

2.1 双氧水(50%)-丙烯-甲醇体系溶解度测定结果

对于双氧水-丙烯-甲醇体系,当温度和压力一定时,丙烯在甲醇-双氧水液相中的饱和溶解度是一定的,当物料配比中的丙烯含量小于或等于该饱和溶解度时的丙烯含量,丙烯可以完全溶于甲醇-双氧水液相中,体系液相呈均相.如果物料配比中丙烯含量大于对应条件下丙烯的饱和溶解度,则会出现丙烯液相,体系液相转变为液-液非均相体系.此时升高温度,由于相态釜的体积一定,平衡压力会随之增大,随温度的升高丙烯的溶解度减小,而随平衡压力的增大,丙烯的溶解度增大,因此温度的变化对丙烯在甲醇相中溶解度的影响取决于温度和平衡压力的交互影响程度.对不同原料摩尔比的双氧水(50%)-丙烯-甲醇体系测量丙烯在甲醇相中的溶解度,对应体系的液相相态和溶解度数据见表 1.不同物料配比下温度对丙烯在甲醇中溶解度的影响见图 2.

表 1 不同物料摩尔比下的双氧水(50%)-丙烯-甲醇体系丙烯溶解度表

Table 1 The solubility of propylene in hydrogen peroxide (50%)-propylene-methanol system with different materials molar ratios

溶解度 / (g / g)	双氧水 : 丙烯 : 甲醇 (摩尔比)				
	1 : 2 : 10	1 : 3 : 15	1 : 4 : 20	1.5 : 4 : 10	2 : 4 : 15
温度 / °C					
30	0.355 8	0.400 4 *	0.658 8 *	0.328 1	0.239 6
40	0.391 7	0.461 9 *	0.661 4 *	0.304 3	0.284 7
50	0.393 4	0.381 5 *	0.534 2 *	0.312 5	0.278 1
60	0.415 3 *	0.259 9 *	0.488 5 *	0.314 9	0.288 9

注: * 表明所测溶解度对应的液相平衡相态为均相相态,其他溶解度对应的液相相态为非均相,下同.

由表 1 和图 2 可知,当物料配比中摩尔比双氧水:丙烯:甲醇为 1:2:10 和 2:4:15 时,丙烯在甲醇相中的溶解度随温度和平衡压力的升高而逐渐升高,这表明压力对溶解度的影响更大,直至某个临界温度体系液相变为均相.当物料配比中摩尔比双氧水:丙烯:甲醇为 1:3:15 和 1:4:20 时,由于物料配比中的甲醇含量较高,丙烯可完全溶解在甲醇溶液中,30℃时体系液相即呈均相.随着温度的升高,体系达到气液平衡时的压力变大,此时,温度升高导致丙烯溶解度减小的效应和压力增大使得丙烯溶解度变大的效应交互影响.对于物料配比为 1:3:15 和 1:4:20 时,温度效应比压力影响程度大,所以随温度和压力的增大,一定量的丙烯会从甲醇相中逸出,进入气相,导致丙烯在甲醇相中的溶解度逐渐降低.当物料配比中摩尔比双氧水:丙烯:甲醇为 1.5:4:10 时,进料后体系呈气-液-液三相体系,随着温度和平衡压力的升高丙烯的溶解度基本保持不变,表明温度和压力对于 1.5:4:10 的原料摩尔比体系的丙烯溶解度变化的影响可以抵消.此外,由图 2 可知,相同的温度下,物料配比中摩尔比双氧水:丙烯:甲醇为 1:4:20 时丙烯的溶解度总是最大的,这也表明进料中的甲醇含量越高,丙烯的溶解度越大.

2.2 双氧水(30%)-丙烯-甲醇体系溶解度测定结果

对不同物料摩尔比的双氧水(30%)-丙烯-甲醇体系甲醇相进行丙烯溶解度测量,对应的液相相态和溶解度数据列于表 2,不同物料配比下温度对丙烯在甲醇中溶解度的影响见图 3.

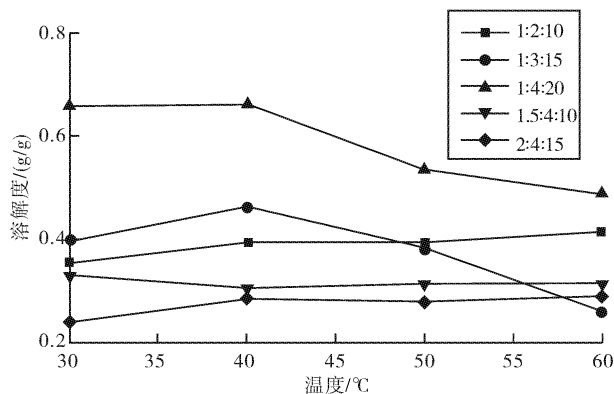


图 2 不同物料摩尔比下的双氧水(50%)-丙烯-甲醇体系温度与丙烯溶解度的关系

Fig. 2 The correlation between temperature and propylene solubility in hydrogen peroxide (50%)-propylene-methanol system with different materials molar ratios

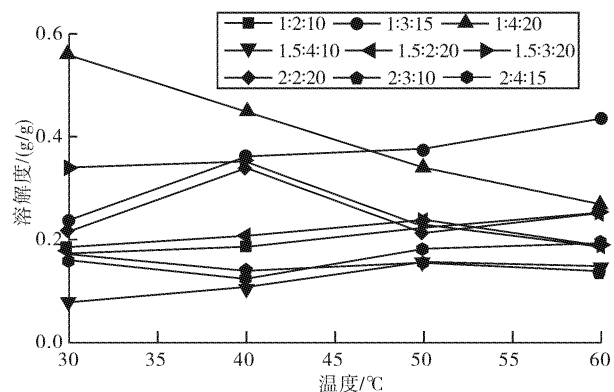


图 3 不同物料摩尔比下的双氧水(30%)-丙烯-甲醇体系温度与丙烯溶解度的关系

Fig. 3 The correlation between temperature and propylene solubility in hydrogen peroxide (30%)-propylene-methanol system with different materials molar ratios

表 2 不同物料摩尔比下的双氧水(30%)-丙烯-甲醇体系丙烯溶解度表

Table 2 The solubility of propylene in hydrogen peroxide (30%)-propylene-methanol system with different materials molar ratios

温度 / °C	双氧水:丙烯:甲醇(摩尔比)									
	1:2:10	1:3:15	1:4:20	1.5:4:10	1.5:2:15	1.5:3:20	2:2:20	2:3:10	2:4:15	
30	0.174 2	0.237 6	0.561 1	0.079 2	0.186 4	0.338 7	0.217 3	0.169 7	0.158 8	
40	0.185 5	0.361 1	0.449 4	0.108 1	0.207 8	0.349 3	0.338 4	0.139 8	0.123 6	
50	0.221 8	0.374 9	0.340 7 *	0.156 8	0.236 8	0.228 4	0.213 5	0.154 0	0.181 4	
60	0.252 6	0.433 8	0.268 4 *	0.148 1	0.188 0	0.188 5 *	0.252 5 *	0.138 3	0.195 6	

由表 2 和图 3 可见,对于双氧水(30%)-丙烯-甲醇体系,当物料配比中双氧水:丙烯:甲醇摩尔比为 1:2:10、1:3:15、1.5:4:10 和 2:4:15 时,丙烯的饱和溶解度均随温度和平行压力的升高而增大,表明压力对丙烯溶解度的影响大于温度.当物料配比中双氧水:丙烯:甲醇摩尔

比为 1.5:2:15、2:2:20 和 2:3:10 时,随着温度和平行压力升高,丙烯的溶解度变化不大,表明温度和压力对丙烯溶解度的影响相当.当物料配比中双氧水:丙烯:甲醇摩尔比为 1:4:20 和 1.5:3:20 时,温度对丙烯溶解度的影响大于压力的影响,随温度和平行压力的升高,部分丙烯

液相中的丙烯气化到气相中,而部分甲醇相中的丙烯进入到丙烯液相中,因此丙烯溶解度减小;随着温度和平衡压力的不断增大,原丙烯液相全部气化进入气相,体系相态转变为气-液两相;此时体系温度继续上升,甲醇相中的部分丙烯也逸出进入气相,丙烯在甲醇相中的溶解度进一步减小。

对比图 2 和图 3 可知,双氧水有效含量不同的两种双氧水-丙烯-甲醇体系,在物料摩尔比一致、温度相同且体系均为气-液-液三相平衡的条件下,30%双氧水体系甲醇相中丙烯的溶解度均低于 50%双氧水体系,表明双氧水浓度较高的体系丙烯溶解度较大。这可能是因为当物料摩尔比一定时,30%双氧水比 50%双氧水引入体系中的水的含量高很多,而强极性水的存在是不利于丙烯的溶解的,所以双氧水浓度较高的体系丙烯溶解度较大。

在双氧水-丙烯-甲醇反应体系中,反应物为双氧水和丙烯,甲醇是助溶剂。由于该反应发生在液相中,为了降低过程的传质阻力,提高反应速度,应尽可能提高丙烯在甲醇相中的溶解度。综上所述,对于一定物料摩尔比的双氧水-丙烯-甲醇体系,温度、压力和双氧水浓度对丙烯的溶解度有较大的影响。当双氧水-丙烯-甲醇体系进料中甲醇含量较低时,通过升高温度可提高丙烯的溶解度;而当甲醇的进料量较高时,体系液相在较低的温度下即可呈均相,此时升高温度丙烯的溶解度会减小,所以对于甲醇含量较高的体系,体系温度较低即可为丙烯环氧化提供良好的反应环境。

3 结 语

本研究利用可视相平衡仪对不同温度压力和物料摩尔比下的双氧水(50%)-丙烯-甲醇体系和双氧水(30%)-丙烯-甲醇体系进行了相态观测和丙烯在甲醇相的溶解度测量,得到的结论如下:

a. 对于两种双氧水-丙烯-甲醇体系,在特定双氧水:丙烯:甲醇摩尔比下,温度升高,丙烯在双氧水-甲醇液相中的溶解度减小;系统压力增加,丙烯溶解度增大,体系温度和平衡压力对溶解度的交互影响决定了丙烯溶解度的变化。

b. 双氧水浓度也是影响丙烯溶解度的关键因素,在双氧水:丙烯:甲醇摩尔比一定,温度相同且体系为气-液-液三相平衡的条件下,30%双氧水体系甲醇相中丙烯的溶解度均低于 50%双氧水

体系。

c. 对于两种双氧水-丙烯-甲醇体系,当进料中甲醇含量较低时,通过升高温度可提高丙烯的溶解度;而当甲醇的进料量较高时,体系液相在较低的温度下即可呈均相并得到较高的丙烯溶解度,为丙烯环氧化提供良好的反应环境。

致 谢

本研究获得石油化工催化材料与反应工程国家重点实验室的资助,在此表示衷心的感谢!

参考文献:

- [1] 刘民,董毅,郭新闻,等. 固定床反应器上 TS-1 催化丙烯环氧化[J]. 石油学报(石油加工), 2010, 26(5): 677-683.
LIU Min, DONG Yi, GUO Xin-wen, et al. Propylene Epoxidation over Modified TS-1 Reactor [J]. Acta Petrolei Sinica(Petroleum Processing Section), 2010, 26(5): 677-683. (in Chinese)
- [2] 刘俊红. 环氧丙烷的生产现状以及消费概况[J]. 化工中间体, 2004(5): 37-40.
LIU Jun-hong. Producing Present Situation and Consumption of Propylene Oxide (PO) [J]. Chemical Intermediate, 2004(5): 37-40. (in Chinese)
- [3] 朱留琴. 环氧丙烷的生产技术及市场分析[J]. 精细石油化工进展, 2012, 13(10): 39-43.
ZHU Liu-qin. Propylene Oxide Production Techniques and Analysis on Propylene Oxide Market [J]. Advances in Fine Petrochemicals, 2012, 13(10): 39-43. (in Chinese)
- [4] Forlin A, Tregon P, Paparatto G. Process for the continuous production of an olefinic oxide: US, 7138534[P]. 2006.
- [5] Serrano D P, Sanz R, Pizarro P, et al. Preparation of extruded catalysts based on TS-1 zeolite for their application in propylene epoxidation [J]. Catalysis Today, 2009, 143(1-2): 151-157.
- [6] 李华,林民,王伟,等. 用丙烯双氧水环境友好法制备环氧丙烷的研究[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2012, 10(3): 72-74.
LI Hua, LIN Min, WANG Wei, et al. Study on Preparation of Propylene Oxide by Environmental-Friendly Propylene-Hydrogen Peroxide Method [J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2012, 10(3): 72-74. (in Chinese)

Solubility of propylene in methanol-hydrogen peroxide

XIANG Li^{1,2,3}, WANG Yan^{2,3}, CHENG Jian^{2,3}, LIN Min⁴, ZHU Bin⁴

- (1. The College of Post and Telecommunication of Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;
2. Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;
3. Hubei Key Laboratory of Novel Chemical Reactor & Green Chemical Technology, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;
4. Research Institute of Petroleum Processing, China Petro-Chemical Corporation, Beijing 100083, China)

Abstract: Catalytic propylene epoxidation on titanium silicon molecular sieve is a green process for production of propylene oxide, and the phase behavior of the multiphase reaction system is the foundation to optimize this reaction. Visual phase equilibrium apparatus was used for the propylene solubility measurement in methanol-hydrogen peroxide under different conditions. The research results show that system temperature, hydrogen peroxide concentration (the mass fraction of H_2O_2 in hydrogen peroxide solution) and the methanol content are the key factors to the propylene solubility; the propylene solubility in hydrogen peroxide-methanol of 30% hydrogen peroxide system is less than that of 50% hydrogen peroxide system when the 50% hydrogen peroxide system and 30% hydrogen peroxide system have the same materials molar ratio and the same system temperature, and both the two systems present a gas-liquid-liquid phase equilibrium system; moreover, for the hydrogen peroxide (50% or 30%)-propylene-methanol system, when the feed methanol content is low, the solubility of propylene is improved by raising the temperature with 30—60 °C; while when the methanol content is higher enough, the system liquid phase could be experienced as homogeneous with high propylene solubility at lower temperature, which provides a good reaction circumstance for the epoxidation of propylene.

Key words: propylene; propylene oxide; epoxidation; solubility

本文编辑:张 瑞