

钛硅分子筛固定床催化环己酮肟的绿色合成

吴静, 杨玉林, 丁姜宏, 黄仕杰, 吴鹏*

华东师范大学化学系, 上海市绿色化学与化工过程绿色化重点实验室, 上海 200062

* 联系人, E-mail: pww@chem.ecnu.edu.cn

2014-11-21 收稿, 2015-01-27 接受, 2015-03-31 网络版发表

国家自然科学基金(21373089, U1162102)和教育部博士点基金(2012007613000)资助

摘要 采用挤条成型的方法, 通过添加造孔剂、黏结剂和水, 制备了3种典型钛硅分子筛(Ti-MOR, Ti-MWW和TS-1)的成型催化剂, 并研究了以 H_2O_2 为氧化剂, 成型催化剂催化环己酮液相氨氧化反应的固定床工艺过程. 首先考察了钛硅分子筛粉末在环己酮氨氧化间歇反应中的催化活性, 发现3种钛硅分子筛的催化性能是Ti-MOR>TS-1>Ti-MWW. 其后在固定床连续反应器上, 比较了这3种成型钛硅催化剂的催化性能, 结果表明, Ti-MOR比TS-1和Ti-MWW表现得更为优异, 这与间歇反应结果一致. 另外, 系统地考察了影响成型Ti-MOR分子筛催化该反应活性和肟选择性的因素. 在最优反应条件下成型Ti-MOR催化剂表现出非常出色的催化性能, 环己酮转化率和环己酮肟选择性分别高于95%和99%. 成型Ti-MOR催化剂在固定床连续反应的寿命评价实验中, 可以实现连续运行360 h, 环己酮的转化率保持在95%, 肟的选择性高于99%, H_2O_2 残留量为3%. 积炭和部分活性位Ti的流失是造成催化剂失活的主要原因, 失活的Ti-MOR通过在空气中823 K焙烧可以有效再生, 再生催化剂的催化性能约为新鲜催化剂的80%, 但对环己酮肟的选择性仍维持在99%以上.

关键词

钛硅分子筛
Ti-MOR
固定床
环己酮肟
液相氧化

环己酮肟是一种重要的化工中间体, 通过贝克曼重排可以生成己内酰胺, 己内酰胺经聚合制备得到尼龙-6, 再进一步加工可制成锦纶纤维、塑料薄膜和其他工程塑料. 众所周知, 催化环己酮氨氧化和环己酮肟的贝克曼重排是实现己内酰胺绿色合成的关键步骤. 工业上环己酮肟的传统生产方法主要有硫酸羟胺法、氧化氮催化还原法和磷酸羟胺法3种. 这些生产工艺存在的主要缺点是反应过程复杂、流程长、而且副产物较多, 尤其涉及 SO_2 和NO等对环境有害的物质排放, 其生产属于环境不友好过程^[1-3]. TS-1钛硅分子筛催化剂的研发成功实现了通过液相环己酮的氨氧化反应一步法清洁合成环己酮肟, 该过程已经得到大规模的工业化应用, 该反应条件温和, 水是唯一副产物^[4].

TS-1钛硅分子筛是20世纪80年代初由意大利的

Eni公司首先开发出来的新型杂原子分子筛. 钛硅分子筛骨架中的4配位钛具有独特的氧化-还原催化特性, 结合分子筛骨架自身的择形选择性, 因而其具有优良的定向催化氧化的性能^[5-7]. Eni公司采用TS-1做催化剂, 开发了以环己酮、氨和过氧化氢为原料一步合成环己酮肟的新工艺^[8,9]. 相比于羟胺法, 该过程可以实现在产生很少副产物前提下获得高的环己酮转化率和产物选择性, 同时, 降低了能耗和氢耗^[10]. 该过程非常高效和环境友好, 但是, 仍然面临如下需要解决的问题: (1) TS-1催化剂的生产成本高, 需要使用价格昂贵的模板剂四丙基氢氧化铵及有机硅源正硅酸乙酯; (2) 必须使用挥发性的有机溶剂叔丁醇和水的共溶剂才能获得高的活性; (3) 无论是原粉还是喷雾成型的微球催化剂均采用固体催化剂和反应物料的分离相对困难的淤浆床工艺.

引用格式: 吴静, 杨玉林, 丁姜宏, 等. 钛硅分子筛固定床催化环己酮肟的绿色合成. 科学通报, 2015, 60: 1538-1545

Wu J, Yang Y L, Ding J H, et al. Green production of cyclohexanone oxime with a fixed-bed reactor using shaped titanosilicate catalysts (in Chinese). Chin Sci Bull, 2015, 60: 1538-1545, doi: 10.1360/N972014-01250

TS-1的成功促使人们继续去开发新的钛硅催化剂,以期获得更好的催化性能并克服其不足.过去20年里,研究者研发了一系列具有新结构的钛硅分子筛,如Ti-MOR^[11-13], Ti-MWW^[14,15], Ti-Beta^[16,17], TS-2^[18].其中,具有特殊孔道结构的Ti-MWW在烯烃环氧化以及酮类氨氧化反应中表现出比TS-1更优异的反应活性和产物选择性^[19-22].本研究组^[23]曾报道Ti-MWW在环己酮氨氧化的间歇反应中可以实现高达99%的酮转化率和99%以上的脞选择性.同时,在催化环己酮氨氧化的连续反应中Ti-MWW显示出比TS-1更长的使用寿命^[24].具有12元环和8元环一维孔道结构的Ti-MOR分子筛是催化芳烃烷基化反应和酮的氨氧化反应的有效催化剂^[11].更深入的研究表明, Ti-MOR是催化环己酮氨氧化连续反应的优异催化剂^[12,13].相比TS-1和Ti-MWW, Ti-MOR的制备不需要有机模板剂,可用硅溶胶等无机硅源代替有机硅源,不仅降低了成本而且减小了对环境的污染.

纳米级粉末和微米级喷雾颗粒催化剂在淤浆床反应器上催化环己酮氨氧化反应时存在产物分离相对困难的问题.采用成型催化剂发展固定床反应工艺是一条有效的解决途径,其中具有工业化应用价值的成型催化剂的制备及其反应性能的研究是关键所在.成型催化剂的性能受成型过程多个因素的影响,如母体的选择、造孔剂的选择、水的用量、成型方式等.目前,挤条成型的TS-1钛硅分子筛催化剂已经在丙烯环氧化的固定床反应过程得到了工业应用^[25].针对环己酮氨氧化固定床成型催化剂的研究例子相对较少,华东师范大学Liu研究组^[26]开展了以TS-1为催化剂催化环己酮液相氨氧化固定床工艺的研究,发现固定床工艺可有效提高H₂O₂的有效利用率.

在此基础上,本研究组开展了钛硅分子筛尤其是Ti-MOR的挤条成型催化剂在催化环己酮液相氨氧化固定床反应过程中的研究.在常压条件下,采用固定床反应器Ti-MOR成型催化剂实现了环己酮、过氧化氢、氨气和叔丁醇水溶液连续进料合成环己酮脞.反应液经蒸馏,蒸馏液经萃取、旋蒸后得到高纯度环己酮脞无色针状结晶产物.该过程具有产物选择性好、反应物转化率高、反应液与催化剂自然分离、工艺简单的优点.所取得的结果为进一步研发更加高效、绿色的环己酮脞生产工艺提供了理论依据.

1 实验

(i) 催化剂的制备. Ti-MOR钛硅分子筛参考文献[11-13]采用同晶取代方式后处理合成.将市售氢型丝光沸石经焙烧和酸回流处理得到脱铝MOR样品(Si:Al=135);然后将脱铝样品置于石英反应管,在N₂气氛下于673 K脱水活化2 h,然后通入TiCl₄蒸汽处理4 h,最后在同温度下N₂吹扫1 h,去除分子筛粉末表面残留的TiCl₄,冷却至室温,用去离子水洗涤烘干,得到Ti-MOR分子筛,其粒径在0.2~0.5 μm.

成型催化剂采用多功能成型挤条机制备^[27,28],将Ti-MOR粉末和田菁粉(造孔剂和助挤剂)放入搅拌槽中混合搅匀,再滴加30%的硅溶胶(黏结剂),搅拌30 min,然后添加适量的去离子水,搅拌1 h至适合挤条状态,然后,将催化剂放入挤条机中挤条,即可得到圆柱形催化剂,再经烘干、焙烧即可得到最终的成型催化剂,其中分子筛活性组分的质量含量为90%.

TS-1和Ti-MWW原粉按文献[13, 29]合成后,再按上述Ti-MOR成型方式制备得到整体结构的挤条催化剂.

(ii) 催化剂的表征. 采用Cu Kα射线的Rigaku Ultima IV型X射线衍射仪(日本)测定样品的X射线衍射(XRD)谱.采用Shimadzu UV-2400PC(日本)以BaSO₄作参照测定样品的紫外(UV-visible)谱. Si, Ti和Al的含量用Thermo IRIS Intrepid II型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国)测定. N₂吸附-脱附等温线在BELSORP-MAX型吸附仪(日本)上于77 K测定.热重-差热(TG-DTA)分析采用Mettler公司TGA/SDTA 851e型热分析仪(瑞士).

(iii) 催化剂的评价. 成型催化剂的活性评价在间歇反应器中进行,将0.05~0.10 g成型催化剂(磨成粉), 20~40 mmol环己酮, 20~40 mmol H₂O₂, 30~60 mmol氨, 5~10 g溶剂(水)加入50 mL烧瓶中,在333~353 K下磁力搅拌反应0.5 h后,加入20 g乙醇搅拌均匀.用Shimadzu GC14B型气相色谱(日本)分析反应产物,从而得到环己酮的转化率和环己酮脞的选择性.

液相固定床反应过程在图S1所示的自制装置中进行.反应器在水浴中始终保持恒温,实验采用连续进料和出料方式进行.环己酮混合溶液(含环己酮:25%(质量分数),叔丁醇:63.75%(质量分数),水:11.25%(质量分数))、过氧化氢溶液(27.5%,质量分数)和氨气分别采用平流泵、蠕动泵和气体质量流量计按一定比例进料,未反应的氨气及气体产物由放

空口排除, 而液体产物由出料口直接溢出, 固体催化剂仍在反应器中, 无需考虑催化剂和产物的分离. 将 9 g 催化剂和惰性填料混合填充到反应器(50~100 mL)中, 加入 85%(质量分数)的叔丁醇溶液, 加热至 70℃, 连续通入氨气(99.9%)让底物溶液保持碱性状态, 然后将 H₂O₂(27.5%, 质量分数)和环己酮混合溶液按照环己酮: 氨: 双氧水摩尔比为 1:2.1:1.1 的配比进料, 定时采样用色谱进行分析产物.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征结果

从 XRD(图 S2) 可以看出, 母体脱铝 MOR, Ti-MOR 原粉和成型 Ti-MOR 3 种催化剂都保持很好的结晶度, 其晶体结构没有被破坏. 紫外-可见光谱和红外光谱显示, 3 种催化剂分别在 220 nm 和 960 cm⁻¹ 处有骨架 4 配位钛的吸收峰. N₂ 吸附-脱附等温线显示 3 种催化剂都是典型的微孔材料, Ti-MOR 的比表面积为 495 m² g⁻¹, 低于其母体的 512 m² g⁻¹, 孔径分布显示, 母体 MOR 在脱铝后孔结构没有改变, 仍是典型的微孔材料.

2.2 成型催化剂基础活性评价和强度测试

表 1 分别比较了 3 种钛硅分子筛成型前后在间歇反应中催化环己酮氨氧化反应的活性, 可知, 在 0.5 h 反应时间里, Ti-MOR 催化环己酮的转化率由原粉的 37.1% 降为成型后的 33.7%, TS-1 和 Ti-MWW 在成型后其催化活性比原粉亦有降低, 分别由 30.5% 降为 27.8% 和由 20.4% 降为 16.0%. 成型后催化活性降低主要是由于在成型过程中添加了黏结剂硅溶胶, 这些无定形 SiO₂ 的存在堵塞了部分孔道, 使反应物更难

以接近活性位 Ti. 表 1 数据同时表明, 成型催化剂对环己酮肟的选择性基本没有降低. 成型 Ti-MOR, TS-1 和 Ti-MWW 催化剂的机械强度分别为 2.9, 2.6 和 3.3 kg cm⁻¹, 达到了成型催化剂机械强度的中等水平, 证明该挤条成型的钛硅分子筛催化剂具有潜在的工业应用前景.

2.3 不同钛硅分子筛在固定床反应器中催化环己酮肟化反应的性能比较

图 1 对比了不同钛硅分子筛在同一条件下催化环己酮氨氧化反应的结果, 不难看出, 在固定床反应器中 Ti-MOR 的催化性能优于 TS-1 和 Ti-MWW, TS-1 的催化性能略低于 Ti-MOR; 而 Ti-MWW 不适合在固定床反应器中催化环己酮氨氧化反应, 并且反应液非常容易变黄, 这是因为 Ti-MWW 非常容易分解 H₂O₂ 和中间体羟胺^[23].

2.4 Ti-MOR 固定床催化环己酮反应的影响因素

(i) 温度. 图 2 显示了反应条件对 Ti-MOR/H₂O₂ 体系催化环己酮氨氧化反应的影响. 从图 2(A) 可知, 环己酮的转化率随温度的升高而升高, 到 344 K 时环己酮转化率达到最大, 在 340~351 K 的温度, 环己酮肟的选择性保持在 99%; 继续升高温度至 353 K, 酮的转化率和肟的选择性开始降低, 这是由于在高温时氨的挥发和过氧化氢的无效分解所致, 同时, 中间体羟胺也更易分解, 这些都会影响到酮的转化率和肟的选择性^[29]. 综合考虑, 环己酮氨氧化反应的最佳温度是 344 K.

(ii) H₂O₂/环己酮和 NH₃/环己酮的摩尔比. 理论上, Ti-MOR 催化环己酮氨氧化反应需要等摩尔量的过氧化氢和氨. 图 2(B) 显示, 随着 H₂O₂/环

表 1 钛硅分子筛原粉和成型样品间歇式反应催化环己酮肟化反应性能比较

Table 1 Comparison of cyclohexanone ammoximation over various powder and shaped titanasilicates in batch reactor

序号	催化剂 ^{a)}	Si/Ti ^{b)}	机械强度 ^{c)} (kg cm ⁻¹)	酮转化率 ^{d)} (%)	肟选择性 ^{d)} (%)
1	Ti-MOR	48		37.1	99.4
2	Ti-MOR	48	2.9	33.7	99.2
3	TS-1	30		30.5	99.3
4	TS-1	30	2.6	27.8	99.1
5	Ti-MWW	50		20.4	99.3
6	Ti-MWW	50	3.3	16.0	99.2

a) 挤条成型条件见实验部分; b) 由离子发射光谱仪(ICP)测得; c) 每个样品连续测试 30 次, 中间 10 个测量结果取平均值; d) 反应条件: NH₃:H₂O (25%, 质量分数) 3.36 g, H₂O₂ (30.0%, 质量分数) 2.266 g, 催化剂 50 mg (成型催化剂 55.56 mg, 根据有催化活性的钛硅分子筛含量为 50 mg 计算), 环己酮 1.96 g, H₂O₂ 10 g, 温度 333 K, 反应时间 0.5 h

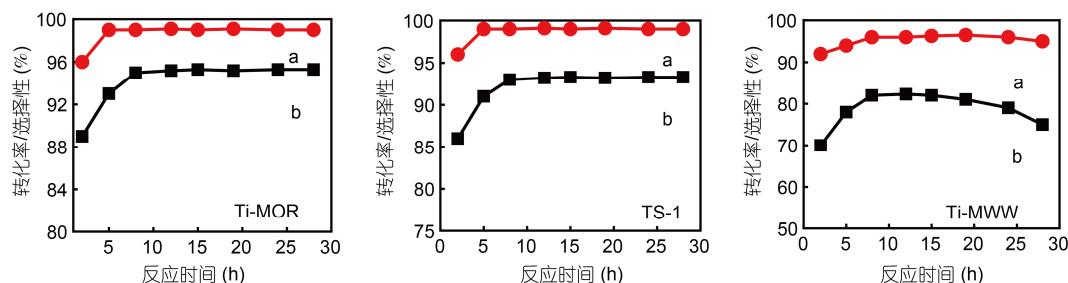


图1 (网络版彩色)不同钛硅分子筛催化环己酮氨氧化反应. a 曲线代表环己酮肟的选择性; b 曲线代表环己酮转化率. 反应条件: NH_3 76.7 mL min^{-1} , H_2O_2 (27.0%, 质量分数) 14.56 g h^{-1} , 环己酮混合溶液 35 g h^{-1} , 催化剂 9 g, 温度 344 K

Figure 1 (Color online) Cyclohexanone ammoximation over various titanosilicates. a: oxime selectivity; b: cyclohexanone conversion. Reaction conditions: NH_3 , 76.7 mL min^{-1} ; H_2O_2 (27.0 wt%), 14.56 g h^{-1} ; cyclohexanone mixture, 35 g h^{-1} ; cat., 9 g; 344 K

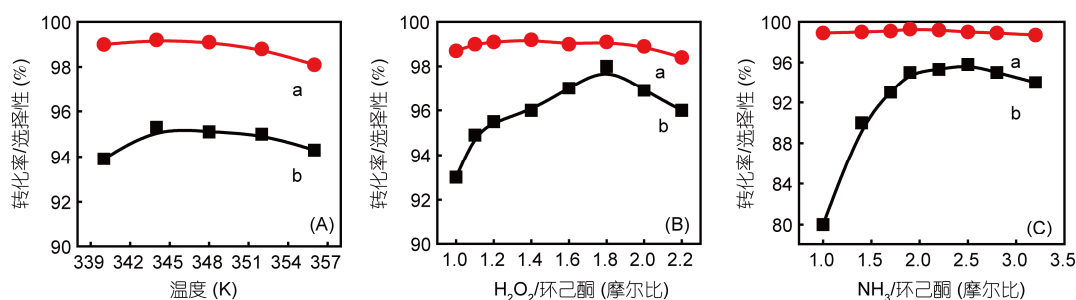


图2 (网络版彩色)反应条件对 Ti-MOR 固定床催化环己酮反应的影响. (A) 温度; (B) H_2O_2 /环己酮摩尔比; (C) NH_3 /环己酮摩尔比. a 曲线代表环己酮肟的选择性, b 曲线代表环己酮转化率. 反应条件: H_2O_2 (27.0%, 质量分数), 环己酮混合溶液 35 g h^{-1} , 催化剂 9 g; (A) 环己酮/ NH_3 / H_2O_2 (摩尔比)=1:2.1:1.1; (B) 温度 344 K, 环己酮/ NH_3 (摩尔比)=1:2.1; (C) 温度 344 K, 环己酮/ H_2O_2 (摩尔比)=1:1.1

Figure 2 (Color online) Effect of reaction conditions on cyclohexanone ammoximation over Ti-MOR in fixed-bed continuous reactor. (A) Temperature, (B) H_2O_2 /cyclohexanone mole ratio, (C) NH_3 /cyclohexanone mole ratio. a: Oxime selectivity, b: cyclohexanone conversion. Reaction conditions: H_2O_2 , 27.0 wt%; cyclohexanone mixture, 35 g h^{-1} ; cat., 9 g; (A) cyclohexanone/ NH_3 / H_2O_2 (mole ratio)=1:2.1:1.1; (B) 344 K, cyclohexanone/ NH_3 (mole ratio)=1:2.1; (C) 344 K, cyclohexanone/ H_2O_2 (mole ratio)=1:1.1

己酮摩尔比的增加, 酮的转化率逐渐增加, 当 H_2O_2 /环己酮摩尔比低于 1.1 时, 酮的转化率低于 95%; 当摩尔比达到 1.8 时, 酮的转化率达到最高; 继续提高 H_2O_2 /环己酮摩尔比, 酮的转化率则会降低, 并且肟的选择性也会略微降低, 这主要是因为当过氧化氢大大过量时, 中间体羟胺被 H_2O_2 氧化的反应就会占主导^[29,30].

从图 2(C) 可知, 当 NH_3 /环己酮摩尔比为 1.0 时, 酮的转化率只有 80%; 而当 NH_3 /环己酮摩尔比达到 2.1 时, 酮的转化率可以达到 95%. 这是因为氨很容易挥发和分解, 所以环己酮的氨氧化反应需要过量的氨. 然而, 当氨的量过大时, 酮的转化率和肟的选择性都会降低, 这是因为大量的氨会导致反应体系碱性太强, 容易引起钛硅分子筛的溶硅. 从图 2(B) 和 (C) 可知, 对 Ti-MOR 催化环己酮氨氧化反应而言, H_2O_2 和 NH_3 的浓度对环己酮肟的选择性影响不大, 肟的选择性基本保持在 99%.

(iii) 反应物停留时间. 因为反应物料是从固定床反应器的底部流入, 从其顶部流出, 所以反应物与催化剂的接触时间是影响环己酮转化率的一个关键因素. 固定催化剂的用量不变, 调变惰性填料的用量来改变催化剂床层的高度, 这样反应物的停留时间就会不同. 表 2 显示随着停留时间的增加环己酮的转化率增加. 图 3(A) 表明, 在最大停留时间(床层最高)条件下, 环己酮的转化率随着催化剂用量的增加而增加; 图 3(B) 表明在最大停留时间、保持环己酮转化率不低于 95% 的条件下, 随着催化剂用量的增加可处理的混合反应液的量越大, 但当催化剂用量达到 12 g 时, 继续增加催化剂的用量对提高物料最大处理量的影响变得很微弱.

2.5 Ti-MOR 催化环己酮氨氧化固定床连续反应的寿命评价

好的催化剂必须要有较长的使用寿命, 本文考

表 2 停留时间与环己酮转化率的关系^{a)}

Table 2 The relationship between residence time and cyclohexanone conversion in fixed-bed continuous reactor

序号	停留时间(h)	惰性填料质量(g)	惰性填料/催化剂(质量比)	酮转化率(%)
1	1.1	18	1.5	94.5
2	1.4	29	2.4	95.2
3	1.9	47	3.9	95.8
4	2.1	57	4.7	96.5

a) 反应条件: NH_3 76.7 mL min^{-1} , H_2O_2 (27.0%, 质量分数) 14.56 g h^{-1} , 环己酮混合溶液 35 g h^{-1} , Ti-MOR 成型催化剂 12 g, 温度 344 K

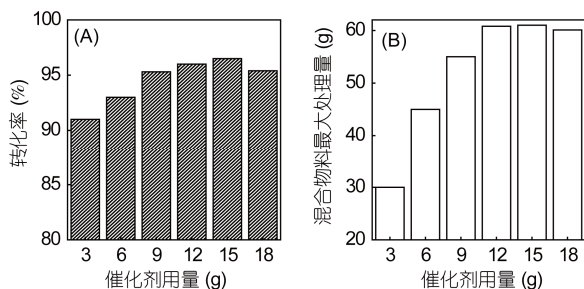


图 3 (网络版彩色) 催化剂用量对转化率(A)和混合物料最大处理量(B)的影响. 反应条件: 环己酮/ NH_3 / H_2O_2 (摩尔比)=1:2.1:1.1, 温度 344 K

Figure 3 (Color online) The influence of catalyst amount on cyclohexanone conversion (A) and the mixture max. amount (B). Reaction conditions: cyclohexanone/ NH_3 / H_2O_2 (mole ratio)=1:2.1:1.1; 344 K

察了Ti-MOR成型催化剂在固定床反应器中催化环己酮氨氧化反应的寿命. 图4是环己酮转化率和肟选择性随着反应时间的变化曲线, 在考察的反应时间里肟的选择性一直高于99%, 环己酮的转化率在开始的反应时间里基本保持在95%, 反应360 h后转化率开始下降. 同时该图表明, 过氧化氢一直都有残留, 在最初的反应时间段里残留量为3%, 反应360 h后(催化剂失活后)过氧化氢的残留量开始增加. 这说明Ti-MOR无效分解 H_2O_2 的能力不强, 这与前面的结果是一致的.

2.6 失活Ti-MOR催化剂的表征结果

将连续反应失活后的催化剂在空气中823 K焙烧6 h, 然后进行XRD表征(图S3). 可以看出, 与新鲜的Ti-MOR相比, 失活催化剂仍保持着MOR结构, 但结晶度降低, 这是由于在碱性反应体系中溶硅所致^[13].

图5为失活Ti-MOR催化剂的TG-DTG曲线. 由图可知, 在373 K之前的失重仅为0.5%, 主要是物理吸附水和低沸点有机物; 373 K后, 失重为6.6%, 可能是导致催化剂失活的重组分和积炭, 随着反应的进行, 生成的副产物沉积在分子筛表面上, 聚合成大

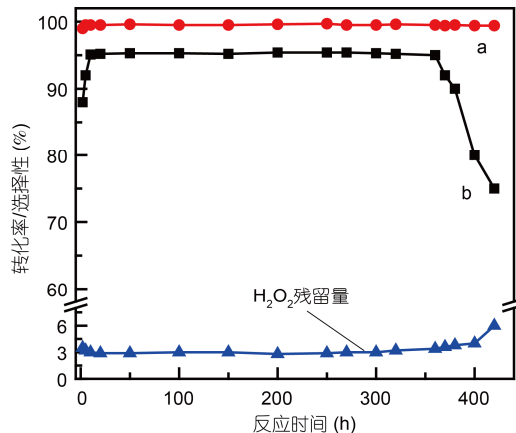


图 4 (网络版彩色) Ti-MOR 在环己酮氨氧化固定床连续反应中的寿命评价. a 曲线代表环己酮肟的选择性; b 曲线代表环己酮转化率. 反应条件: 环己酮/ H_2O_2 / NH_3 (摩尔比)=1:1.3:2, 环己酮混合溶液 31 g, 催化剂 3.5 g, 反应器内径 2.5 cm, 温度 344 K

Figure 4 (Color online) The lifetime of Ti-MOR in the ammoxidation of cyclohexanone in the fixed-bed continuous reactor. a: oxime selectivity; b: cyclohexanone conversion. Reaction conditions: cyclohexanone/ H_2O_2 / NH_3 (mole ratio)=1:1.3:2; cyclohexanone mixture, 31 g; cat., 3.5 g; d (the reactor inner diameter)=2.5 cm; 344 K

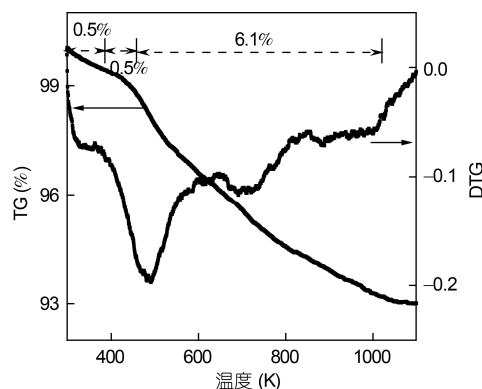


图 5 固定床连续反应后的 Ti-MOR 催化剂的 TG-DTG 曲线

Figure 5 TG-DTG curve of Ti-MOR after being used in fixed-bed continuous reactor

分子重组分, 从而覆盖分子筛的活性中心, 堵塞分子筛孔道, 使体系中的反应物不能接近活性中心, 致使催化剂失活.

由 ICP 分析测得的反应前 Ti-MOR 的 Si/Ti 为 48, 催化剂失活后的 Si/Ti 为 67(表 S1), 表明催化剂骨架硅的流失; 新鲜 Ti-MOR 的比表面积是 $495 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 而失活催化剂的比表面积降为 $287 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (表 S2), 这也证明反应过程中溶硅现象的存在(图 6).

通过对比新鲜的 Ti-MOR 催化剂、失活催化剂和失活后在 823 K 焙烧 6 h 的催化剂在间歇式反应中催化环己酮氨氧化反应的数据(表 S1)可知, 环己酮在新鲜 Ti-MOR 催化下的转化率为 37.1%, 使用失活催化

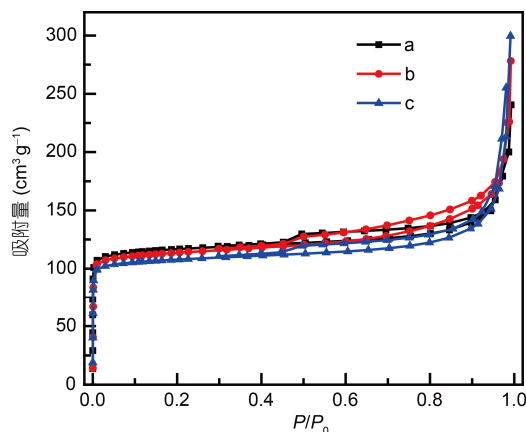


图 6 (网络版彩色)MOR 母体(a)、新鲜 Ti-MOR(b)和失活再焙烧后 Ti-MOR(c)的 N_2 吸附-脱附曲线

Figure 6 (Color online) N_2 adsorption and desorption isotherms of parent-MOR (a), fresh Ti-MOR (b), and deactivated Ti-MOR after calcination (c)

剂时其转化率仅为 9.3%, 而失活再焙烧后催化剂的转化率为 30.2%, 仍达不到新鲜催化剂的水平. 因为焙烧可以彻底除去有机物, 所以, 重组分物质堵塞孔道是分子筛失活的主要原因.

因为反应体系中氨的存在, 碱性环境会导致催化剂骨架硅的流失, 进而引起 Ti-O-Si 键的断裂, 使骨架 4 配位 Ti 变成骨架外 6 配位 Ti, 脱落的 Ti 不会在碱性环境中溶解而是在催化剂外表面形成 TiO_2 , TiO_2 不仅没有催化活性而且会降低催化剂的催化性能, 活性位 Ti 的流失也会导致催化剂的最终失活.

综上所述, 在固定床反应器催化环己酮氨氧化反应中, Ti-MOR 与 TS-1 和 Ti-MWW 的失活原因相似, 失活主要是积炭和溶硅所致.

3 结论

Ti-MOR 是固定床液相连续催化环己酮氨氧化反应的高效催化剂, 通过优化反应温度、 H_2O_2 /环己酮摩尔比、 NH_3 /环己酮摩尔比、停留时间和其他条件, 可使环己酮转化率达到 95%, 脞的选择性达到 99%. Ti-MOR 的催化性能优于 TS-1, 并远高于 Ti-MWW, Ti-MOR 特殊的孔道体系决定了它能有效抑制 H_2O_2 和中间体羟胺的分解以及羟胺被 H_2O_2 氧化为 N_2 、硝酸盐或亚硝酸盐等氮氧化物. Ti-MOR 催化剂的失活主要是由于积炭和溶硅所致.

参考文献

- 1 Toshio O. New catalysis functions of heteropoly compounds as solid acids. *Catal Today*, 2002, 73: 167-176
- 2 Bellussi G, Rigutto M S. Metal ions associated to molecular sieve frameworks as catalytic sites for selective oxidation reactions. *Stud Surf Sci Catal*, 2001, 137: 911-955
- 3 Dahlhoff G, Niederer J P M, Hoelderich W F. ϵ -Caprolactam: New by-product free synthesis routes. *Catal Rev Sci Eng*, 2001, 43: 381-441
- 4 Cesana A, Mantegazza M A, Pastori M. A study of the organic by-products in the cyclohexanone ammoximation. *J Mol Catal A Chem*, 1997, 117: 367-373
- 5 Perego C, Carati A, Ingallina P, et al. Production of titanium containing molecular sieves and their application in catalysis. *Appl Catal A*, 2001, 221: 63-72
- 6 Ichihashi H, Sato H. The development of new heterogeneous catalytic processes for the production of ϵ -caprolactam. *Appl Catal A*, 2001, 221: 359-366
- 7 Tatsumi T, Nakamura M, Negishi S, et al. Shape-selective oxidation of alkanes with H_2O_2 catalyzed by titanasilicate. *J Chem Soc Chem Commun*, 1990, 110: 476-478
- 8 Roffia P, Padovan M, Leofanti G, et al. Catalytic process for the manufacture of oximes. US Patent, 4794198, 1988-12-27
- 9 Taramasso M, Perego G, Notari B. Preparation of porous crystalline synthetic material comprised of silicon and titanium oxides. US Patent, 4410501, 1983-10-18

- 10 Thangaraj A, Sivasanker S, Ratnasamy P. Catalytic properties of crystalline titanium-silicalite: III. Ammoximation of cyclohexanone. *J Catal*, 1991, 131: 394–400
- 11 Wu P, Komatsu T, Yashima T. Ammoximation of ketones over titanium mordenite. *J Catal*, 1997, 168: 400–411
- 12 Xu H, Zhang Y T, Wu H H, et al. Postsynthesis of mesoporous MOR-type titanosilicate and its unique catalytic properties in liquid-phase oxidations. *J Catal*, 2011, 281: 263–272
- 13 Ding J H, Xu L, Xu H, et al. Highly efficient synthesis of methyl ethyl ketone oxime through ammoximation over Ti-MOR catalyst. *Chin J Catal*, 2013, 34: 243–250
- 14 Wu P, Tatsumi T, Komatsu T, et al. Hydrothermal synthesis of a novel titanosilicate with MWW topology. *Chem Lett*, 2000, 29: 774–775
- 15 Wu P, Tatsumi T, Komatsu T, et al. A novel titanosilicate with MWW structure: II. Catalytic properties in the selective oxidation of alkenes. *J Catal*, 2001, 202: 245–255
- 16 Le Bars J, Dakka J, Sheldon R A. Ammoximation of cyclohexanone and hydroxyaromatic ketones over titanium molecular sieves. *Appl Catal A*, 1996, 136: 69–80
- 17 Corma A, Cambor M A, Esteve P, et al. Activity of Ti-Beta catalyst for the selective oxidation of alkenes and alkanes. *J Catal*, 1994, 145: 151–158
- 18 Reddy J S, Sivasanker S, Ratnasamy P. Ammoximation of cyclohexanone over a titanium silicate molecular sieve, TS-2. *J Mol Catal*, 1991, 69: 383–392
- 19 Wu P, Tatsumi T. Unique trans-selectivity of Ti-MWW in epoxidation of *cis/trans*-alkenes with hydrogen peroxide. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 748–753
- 20 Wu P, Liu Y M, He M Y, et al. A novel titanosilicate with MWW structure: Catalytic properties in selective epoxidation of diallyl ether with hydrogen peroxide. *J Catal*, 2004, 228: 183–191
- 21 Wu P, Nuntasri D, Liu Y M, et al. Selective liquid-phase oxidation of cyclopentene over MWW type titanosilicate. *Catal Today*, 2006, 117: 199–205
- 22 Wang L L, Liu Y M, Xie W, et al. Highly efficient and selective production of epichlorohydrin through epoxidation of allyl chloride with hydrogen peroxide over Ti-MWW catalysts. *J Catal*, 2007, 246: 205–214
- 23 Song F, Liu Y M, Wu H H, et al. A novel titanosilicate with MWW structure: Highly effective liquid-phase ammoximation of cyclohexanone. *J Catal*, 2006, 237: 359–367
- 24 Zhao S, Xie W, Yang J X, et al. An investigation into cyclohexanone ammoximation over Ti-MWW in a continuous slurry reactor. *Appl Catal A*, 2011, 394: 1–8
- 25 Serrano D P, Sanz R, Pizarro P. Preparation of extruded catalysts based on TS-1 zeolite for their application in propylene epoxidation. *Catal Today*, 2009, 143: 151–157
- 26 Zhuo Z X, Lin L F, Deng X J, et al. Fixed-bed process of liquid-phase ammoximation of cyclohexanone over titanosilicates. *Chin J Catal*, 2013, 34: 604–611
- 27 Zuo Y, Song W, Wang M. Epoxidation of propylene over small-crystal TS-1 extrudate in a fixed-bed reactor. *Acta Phys Chim Sin*, 2013, 19: 183–190
- 28 Zhang L Y, Xu L, Sun J J, et al. Enhancement of alkene epoxidation activity of titanosilicates by gas-phase ammonia modification. *Chin J Chem*, 2012, 30: 2205–2211
- 29 Xu L, Ding J H, Yang Y L, et al. Distinctions of hydroxylamine formation and decomposition in cyclohexanone ammoximation over microporous titanosilicates. *J Catal*, 2014, 309: 1–10
- 30 Mantegazza M A, Leofanti G, Petrini G, et al. Selective oxidation of ammonia to hydroxylamine with hydrogen peroxide on titanium based catalysts. *Stud Surf Sci Catal*, 1994, 82: 541–550

Green production of cyclohexanone oxime with a fixed-bed reactor using shaped titanasilicate catalysts

WU Jing, YANG YuLin, DING JiangHong, HUANG ShiJie & WU Peng

Shanghai Key Laboratory of Green Chemistry and Chemical Processes, Department of Chemistry, East China Normal University, Shanghai 200062, China

Three representative extruded titanasilicate catalysts, Ti-MOR, TS-1 and Ti-MWW, were prepared from corresponding titanasilicate powders by adding a pore-forming agent (sesbania powder), 30 wt.% alkaline silica sol as a binder, and water. The performance of the ground powder catalysts in the liquid-phase ammoximation of cyclohexanone in a batch reactor was first investigated, giving the order of catalytic activity of Ti-MOR > TS-1 > Ti-MWW. The extruded catalysts were then used in a green process to produce cyclohexanone oxime in a fixed-bed reactor with hydrogen peroxide as the oxidant. When the ammoximation was performed in the fixed-bed reactor, where the products and catalyst were easily separated, Ti-MOR proved to be more efficient than conventional TS-1 and Ti-MWW, consistent with the results obtained for the batch reaction. The reaction parameters for the shaped Ti-MOR catalyst in a continuous fixed-bed reactor were then optimized systematically. Ti-MOR gave a cyclohexanone conversion of >95% and oxime selectivity of >99% under the optimized reaction conditions. The lifetime of the shaped Ti-MOR catalyst in the ammoximation of cyclohexanone in the continuous fixed-bed reactor reached 360 h while maintaining a cyclohexanone conversion of over 95%, oxime selectivity exceeding 99%, and residue of unconverted H_2O_2 of about 3%. Catalyst deactivation was elucidated to be caused by coke deposition and partial loss of Ti active sites. The deactivated Ti-MOR catalyst was regenerated effectively by removing the organic species occluded within the zeolite pores by air calcination at 823 K. The catalytic activity of the regenerated Ti-MOR was about 80% that of the fresh one, but it still provided an oxime selectivity of >99%.

titanasilicate, Ti-MOR, fixed-bed reactor, cyclohexanone oxime, liquid-phase oxidation

doi: 10.1360/N972014-01250

补充材料

表 S1 新鲜催化剂、失活催化剂和失活后再焙烧催化剂的催化性能比较

表 S2 MOR 母体、新鲜 Ti-MOR、失活 Ti-MOR 以及失活后再焙烧 Ti-MOR 的物理化学性质比较

图 S1 环己酮氨氧化固定床连续反应流程图

图 S2 母体 MOR、Ti-MOR 和成型 Ti-MOR 的 XRD 谱图

图 S3 Ti-MOR 和失活再焙烧后 Ti-MOR 的 XRD 谱图

本文以上补充材料见网络版 csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.