

喷雾成型制备钛硅分子筛微球及其催化环己酮氨肟化反应性能

冯 翀*, 刘甜甜, 王鹏程, 潘 丽, 李伟斌, 袁秋华, 冯志武
(阳泉煤业(集团)有限责任公司化工研究院, 山西 太原 030021)

摘要:以无助剂二氧化硅溶胶为胶液,通过离心喷雾干燥制备球径可控的微米钛硅分子筛催化剂(TS-1)微球。考察了成型过程中进料速度、喷雾成型温度等工艺参数对分子筛成球、球径以及球形度的影响,并初步探讨了成球机制。结果表明,成型温度为 170℃,进料速度为 8 mL/min 时可制备出球形度良好、球径集中分布于 55 μm 的钛硅分子筛微球。将其用于环己酮氨肟化反应中,在环己酮空速为 12 h⁻¹催化反应中,寿命为 28 h(转化率>90%)。优异的催化性能归因于分子筛微球高的比表面积、丰富的孔结构以及微球中含硅非活性成分抑制了钛硅分子筛骨架钛流失。

关键词:喷雾成型;钛硅分子筛;催化剂微球;环己酮氨肟化

中图分类号:O643.36

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)08-0185-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.08.039

Preparation of titanium silicon-1 molecular sieve microsphere catalyst by spray molding method and application in catalytic reaction of cyclohexanone ammoximation

FENG Chong*, LIU Tian-tian, WANG Peng-cheng, PAN Li, LI Wei-bin,
YUAN Qiu-hua, FENG Zhi-wu

(Chemical Research Institute of Yangquan Coal Industry (Group) Co., Ltd., Taiyuan 030021, China)

Abstract: Using auxiliary-free silica sol as glue soluting, titanium-silicon-1 (TS-1) molecular sieve microsphere catalyst with a controllable diameter is prepared by centrifugal spray drying technology. The effects of synthesis conditions, such as feed speed and spray molding temperature, on the microsphere shaping, diameter and sphericity of molecular sieve and the mechanism of the microsphere shaping are investigated. It is shown that the microspheres with uniform size distribution (55 μm) and good sphericity can be obtained under optimal conditions (molding temperature at 170℃, feeding speed at 8 mL·min⁻¹). The catalyst can be used for 28 h in the catalytic reaction of cyclohexanone and the conversion exceeds 90% when the space velocity of cyclohexanone is 12 h⁻¹. The good catalytic performance is attributed to high specific surface area and abundant pore structure as well that the non-active silicon-containing components inhibit the loss of titanium skeleton of TS-1.

Key words: spray molding; titanium-silicon-1 molecular sieve; microsphere catalyst; cyclohexanone ammoximation

随着我国经济的快速发展,尼龙-6被广泛应用于制造齿轮、绝缘材料等工程塑料以及合成纤维等纺织领域^[1-2]。据不完全统计,2017年我国己内酰胺表观消费量为222万t。尼龙-6由己内酰胺单体开环聚合生成,而己内酰胺由环己酮肟经过贝克曼重排形成,因此环己酮氨肟化反应是生产己内酰胺的核心技术之一。传统工业生产环己酮肟的方法主要有拉西法、一氧化氮催化还原法以及磷酸羟胺法^[3]。但这些传统生产方法导致严重的设备腐蚀和环境污染问题。

20世纪80年代开发的一种具有MFI拓扑结构的钛硅分子筛(TS-1)材料,其优异的催化选择氧化性能引起了学界及业界的广泛关注^[4]。众多研究成果表明,以TS-1为催化剂、过氧化氢为绿色氧化

剂一步催化环己酮形成环己酮肟,具有工艺简单、反应条件温和以及唯一副产物水等诸多优势,克服了传统工艺中污染严重、副产物多等缺点,是典型的“原子经济”反应过程,被广泛应用于环己酮肟化反应中^[1]。而TS-1催化剂的实际应用多为原粉,存在生产成本昂贵、产物与分子筛分离困难等^[5]。虽然目前采用膜分离技术可以将分子筛与物料分离,但成本高,工业应用中仍受到一定的限制^[6]。因此将钛硅分子筛成型为易于分离的粒子是当前研究的主要方向。

目前分子筛成型方法主要有压缩成型、挤出成型、转动成型、喷雾干燥成型和油中成型。其中喷雾干燥成型技术有以下优点:一是造粒干燥一步完成,过程简单,操作方便易于工业化生产;二是物料雾化

收稿日期:2018-11-16;修回日期:2019-06-17

作者简介:冯翀(1990-),男,硕士研究生,主要从事化工材料研究,通讯联系人,903843176@qq.com。

分散体与热源直接充分接触,传热效果好,干燥瞬间完成耗时短,出口物料固含量稳定以及粒径分布均匀;三是干燥在密闭容器中进行,避免了生产环境对物料的影响,产品纯度高,减少环境污染^[7-8]。另外喷雾干燥成型技术可制得相对均一的球形 TS-1^[7-8],相同条件下球形较其他形状粒子比表面积大,大的比表面积暴露出更多的活性位点,不仅可以解决在流化床以及浆态床中催化剂的流失现象,也可以解决较其他成型颗粒寿命短的问题。另外通过改变喷雾滴尺寸和悬浮体中的固体比例来调节粒径大小。

刘国清等^[9]以含有造孔剂的硅溶胶为成型胶液喷雾成型制备钛硅分子筛催化剂。考察了工艺条件(二氧化硅质量分数、焙烧温度等)对其催化环己酮肟化反应活性的影响。并未对进料速度、喷雾进口温度等工艺参数对分子筛粒径的影响进行考察。Enichem Sintesi S.p.A.公司^[10-11]采用喷雾干燥法制备出平均粒径为 20 μm 左右的高强度 TS-1 催化剂微球,并将其用于催化间歇反应器内的丙烯环氧化反应中表现出优异的性能。基于工业化生产环己酮肟化反应中分子筛与物料分离问题结合喷雾成型技术的优势,且喷雾成型制备钛硅分子筛微球应用于环己酮肟化反应的文献报道较少。笔者采用不含助剂的胶液离心喷雾干燥成型制备球径可控的微米 TS-1 分子筛催化剂,详细考察了成型过程中进料速度、喷雾成型温度等工艺参数对成型分子筛的物化性质影响,及催化剂在环己酮肟化反应中的催化性能。

1 实验部分

1.1 实验原料

钛硅分子筛原粉为市售分子筛,其他喷雾成型所用试剂均为工业级。催化剂评价实验所用试剂均为分析纯。

1.2 喷雾成型 TS-1 分子筛

称取一定量的正硅酸乙酯(TEOS)缓慢加入含有四丙基氢氧化铵溶液(TPAOH)中,75℃减压除醇 2.5 h,得到成型胶液。将 TS-1 分子筛、成型胶液以及去离子水按照一定比例混合形成浆液,其中浆液固含量为 25%。浆液在东升 LBZ-5 喷雾干燥机上进行 TS-1 分子筛的中试喷雾成型,干燥气体为空气。喷雾得到的分子筛催化剂在 550℃焙烧 3 h,得到微米球形 TS-1 分子筛。原粉分子筛标记为 YF,成型分子筛标记为 ZCX-N。其中 N 代表成型标号。

1.3 催化活性评价

采用环己酮肟化为探针反应评价样品的催化性能。在带有冷凝管的三口烧瓶及 80℃恒温水浴中进行连续原料液进样反应。每小时取液 1 次并经 Agilent 7890B 气相色谱仪进行分析,以环己酮转化率表示 TS-1 分子筛的催化活性。

反应条件:过氧化氢/环己酮摩尔比为 1.2,氨气/环己酮摩尔比为 2,叔丁醇与去离子水等摩尔量混合为溶剂,TS-1 分子筛质量为反应液质量的 0.5%~1%,环己酮空速为 12 h⁻¹。

色谱条件:色谱柱用 HP-5 型毛细管柱(0.32 mm×30 m×0.25 μm),FID 检测器,检测器温度为 260℃,载气为氮气,进样口温度为 240℃,柱温 80℃保持 4 min,以 10℃/min 升温速率升温至 180℃,保持 11 min。

采用归一化法计算环己酮转化率,转化率计算式为:

$$X = n_{\text{环}} / (n_{\text{环}} + n_{\text{未}})$$

其中: $n_{\text{环}}$ 为反应生成环己酮肟的物质的量; $n_{\text{未}}$ 为未反应环己酮的物质的量。

1.4 催化剂表征方法以及测试技术

1.4.1 比表面积和孔结构分析

比表面积和孔结构采用 ASAP 2020 型全自动物理吸附分析仪测得。进行氮气吸/脱附测试前,将样品于 300℃处理 6 h。

1.4.2 形貌分析

利用 JEOL JSM-700 型扫描电镜对微球形貌和尺寸进行表征分析。测试条件:加速电压为 5.0~20.0 kV,真空度为 10⁻⁵ Pa。

1.4.3 XRD 分析

利用 D8-Advance 型 X 射线衍射仪测试样品。测试条件:扫描角度为 5~85°,扫描速率为 1°/min。

1.4.4 粒径分析

利用 Winner 2005B 激光粒径仪测试样品粒径分布。测试条件:将样品超声分散于水中,加入搅拌池超声搅拌并进行测试。其中样品折射率为 1.5,样品密度为 1.1 g/cm³。

2 结果与讨论

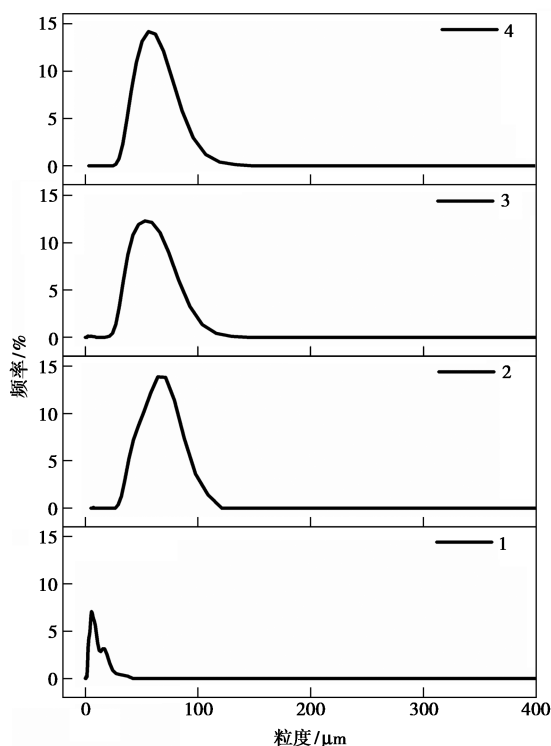
2.1 喷雾成型制备钛硅分子筛微球

目前喷雾成型制备钛硅分子筛微球的报道较少,大多在成型过程中加入助剂,使得分子筛成本增加。笔者以不加任何助剂的二氧化硅溶胶为成型胶液,与分子筛按照一定的比例均匀混合制备混合浆

液,将混合浆液缓慢送入喷雾成型设备,得到微球分子筛,进一步将其焙烧得到分子筛微球。考察了成型参数(进料速度、成型温度)对分子筛成球性能的影响以及可能的成球机制。

2.1.1 进料速度的影响

合适球径的催化剂将发挥优异的催化性能。球径过大不利于微球中活性组分催化性能的发挥,球径过小容易堵塞过滤膜或随着物料进入产物中不利于固液分离。进料速度的快慢影响雾滴的大小,进而影响分子筛成球以及球径的大小。不同进料速度对成型分子筛粒径分布的影响如图1所示。



1—YF;2—ZCX-1;3—ZCX-2;4—ZCX-3

图1 不同进料速度成型分子筛粒径分布

注:成型温度为210℃,ZCX-1、ZCX-2、ZCX-3进料速度分别为27、14、8 mL/min。

由图1可以看出,原粉分子筛(YF)粒径主要分布在2~15 μm,而成型之后分子筛(ZCX-1、ZCX-2、ZCX-3)粒径变大且分布30~80 μm之间,表明成型实验将分子筛原粉成型为粒径分布均匀的微米分子筛。另外,随着进料速度的降低(ZCX-1、ZCX-2、ZCX-3),向小粒径偏移且粒度分布均匀。这主要是由于随着进料速度的增加,被雾化的液滴直径增加,粒径增大^[8]。

不同进料速度成型分子筛的SEM照片如图2所示。

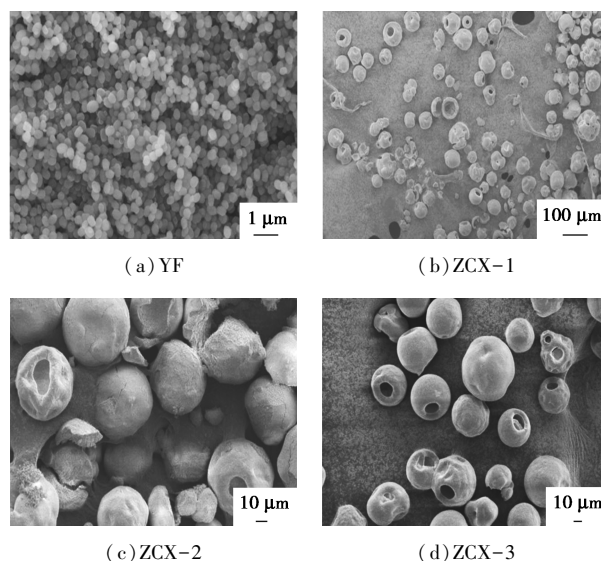


图2 不同进料速度成型分子筛的SEM照片

注:成型温度为210℃,ZCX-1、ZCX-2、ZCX-3进料速度分别为27、14、8 mL/min。

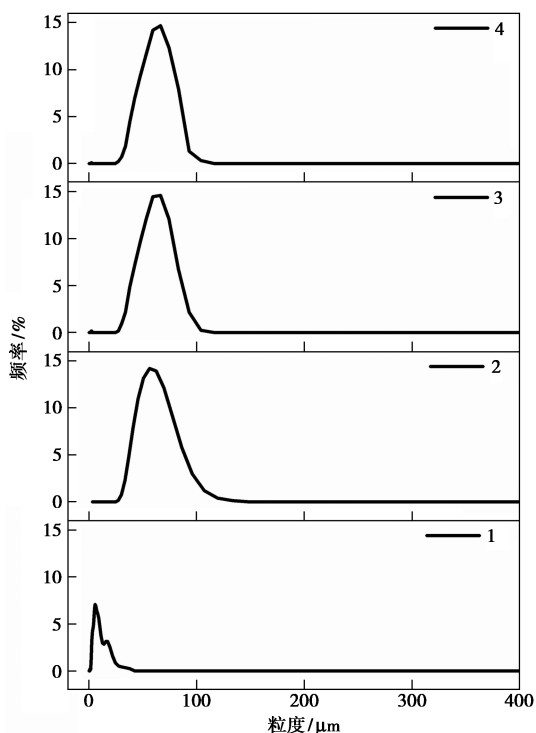
由图2可以看出,原粉分子筛粒径较小,主要分布于0.2~0.5 μm;而成型分子筛粒径较大,分布于30~80 μm,且图2(b)中分子筛聚集严重,这主要是由于进料速度快,分子筛来不及干燥形成坚硬的外壳,未干燥的液滴相互碰撞聚并形成类球形大颗粒^[8,12]。进一步降低进料速度[如图2(c)所示],分子筛具有较好的球形度,但仍有部分破碎,这是由于雾化液滴来不及干燥,碰壁形成破碎小颗粒。将进料速度降至8 mL/min[如图2(d)所示]时,分子筛具有良好的球形度且粒径分布均匀,主要集中于55 μm,这与激光粒径仪测试结果相一致。另外,原粉分子筛[如图2(a)所示]与图1中原粉粒径分布不一致,这主要是由于纳米级的原粉在以水为分散介质激光粒度测试条件下相互堆积得不到准确的粒径分布所致。

综上所述,在进料速度为8~27 mL/min范围内,进料速度对成型分子筛粒径影响较小,但对成型分子筛球形度有较大影响,较小进料速度得到球形度良好且相对均一的微球分子筛。

2.1.2 成型温度的影响

成型温度对微球粒径以及形状有较大影响,其中喷雾入口温度尤为重要^[13]。喷雾成型微粒形成机制以析出生长为主。成型温度过低,雾滴达到过饱和状态的时间延长,成核时间长,微粒间相互团聚和碰撞导致产品粒径变宽,所得微粒粒径增大^[8];成型温度过高,溶剂蒸发速度加快,液滴达到过饱和状态的时间缩短,故形成的微粒粒径相应减小,粒径分

布变窄^[8]。Cocero 等^[14]发现,温度过高形成的颗粒易团聚,导致粒径增大。因此合适的成型温度可得到粒径分布窄且相对均匀的微球。不同成型温度分子筛粒径分布见图 3。



1—YF;2—ZCX-3;3—ZCX-4;4—ZCX-5

图 3 不同成型温度分子筛粒径分布

注:进料速度为 8 mL/min,ZCX-3、ZCX-4、ZCX-5 成型温度分别为 210、170、170℃。

由图 3 以看出,原粉分子筛(YF)粒径主要分布于 2~10 μm,成型分子筛(ZCX-3、ZCX-4、ZCX-5)粒径分布于 30~80 μm。成型温度为 210℃ 所制备分子筛(ZCX-3)粒径分布较宽,而成型温度为 170℃ 制备的分子筛(ZCX-4、ZCX-5)粒径分布较窄。这主要是因为高温下喷头喷出的粒子停留时间短,导致部分小粒子相互堆积形成大粒子,从而使得粒径分布较宽;相对低的温度可以使粒子在喷雾干燥器停留时间内缓慢挥发水分,逐渐形成外壳坚硬的微球而不相互堆叠,从而形成粒径分布相对均一的微球分子筛。不同成型温度的分子筛 SEM 照片见图 4。

由图 4 可以看出,原粉分子筛粒径较小,成型分子筛[图 4(b)、图 4(c)、图 4(d)]粒径明显增大,且有良好的球形度。由图 4(c)、图 4(b)对比可以看出,成型温度低(170℃)得到粒径分布均匀且球形度良好的微球分子筛。这与图 3 中的分析结果相一致。这主要因为成型温度过高,导致雾滴表面的溶

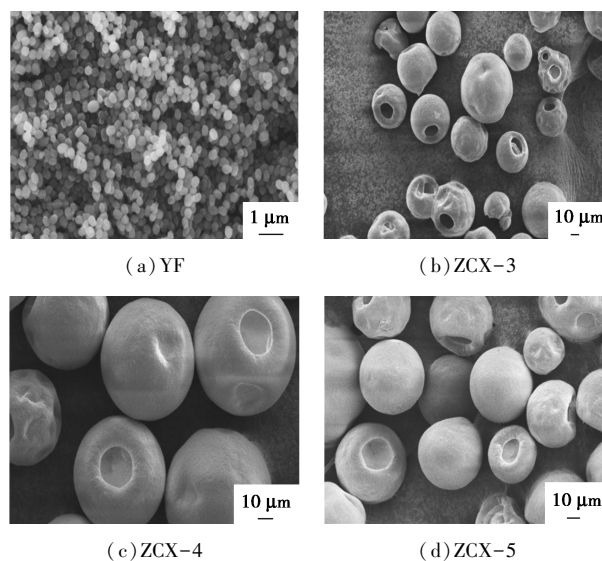


图 4 不同成型温度的分子筛的 SEM 照片

注:进料速度为 8 mL/min,ZCX-3、ZCX-4、ZCX-5 成型温度分别为 210、170、170℃。

质析出过快形成壳,而雾滴中心水分挥发产生较大压力冲破壳层导致球形破碎。过高的温度导致雾滴来不及在空气介质中均匀分散而黏连聚并形成粒径较大的粒子。对图 4(c)所示实验条件进行重复,由图 3 以及图 4 可得,实验重复性良好。

综上所述,合适的成型温度可得到粒径分布均匀且球形度良好的微球分子筛,且实验重现性良好有利于工业化生产。

2.1.3 成球机理探讨

喷雾成型钛硅分子筛微球的成球机理如图 5 所示。喷雾成球是用雾化器将料液打散成雾滴,通过高温气体等介质使雾滴干燥的一种成球方法。进料速度以及成型温度等工艺参数对球径以及球径分布有较大的影响。进料速度快,单位时间形成的雾滴多,热气体来不及干燥球形雾滴导致雾滴相互黏连聚并形成粒径较大的颗粒。另外来不及干燥的雾滴碰壁形成不规则的颗粒物。成型温度过高,导致雾滴表面的溶质析出过快形成壳,而雾滴中心水分挥

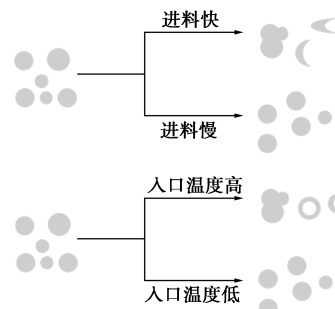
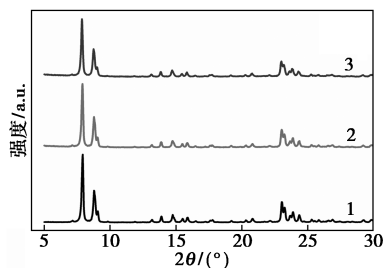


图 5 喷雾成型分子筛微球成球机理

发产生较大压力冲破壳层导致球形破碎。另外过高的温度导致雾滴来不及在空气介质中均匀分散而黏连聚并形成粒径较大的球形粒子。因此合适的成型温度和进料速度将得到粒径分布相对均一且球形度良好的微球。

2.2 成型前后对分子筛物化性质的影响

原粉(YF)与喷雾成型(ZCX-4、ZCX-5)钛硅分子筛的XRD图谱如图6所示。



1—YF;2—ZCX-4;3—ZCX-5

图6 分子筛的XRD谱图

注:进料速度为8 mL/min,成型温度为170℃。

由图6可以看出,成型前后样品均在 2θ 为7.8°、8.8°、23.0°、23.9°及24.4°处出现衍射峰,均具有MFI结构的钛硅分子筛特征吸收峰^[15]。XRD谱图中未出现特征峰外的其他杂峰,表明喷雾成型过程中分子筛结构未遭破坏。对其进行重复实验(ZCX-4、ZCX-5),结果表明在实验考察范围内喷雾成型实验具有良好的重复性。

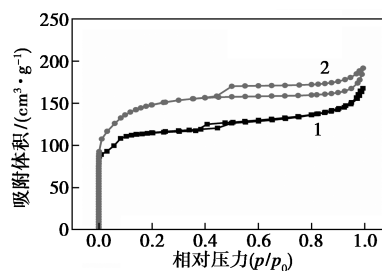
分子筛的比表面积及孔结构参数如表1所示。由表1可以看出,分子筛成型后比表面积以及总孔容增加,但是微孔孔体积减少。这主要归因于成型过程中部分孔道被浆液堵塞,从而导致微孔孔体积降低;且成型过程中有模板剂的加入,模板剂(TPAOH)高温焙烧脱除形成孔,导致成型后分子筛的比表面积以及总孔容增加。

表1 分子筛的比表面积及孔结构参数

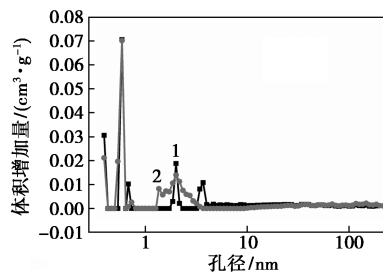
样品	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{tot}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{mic}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
YF	395	0.2597	0.1364
ZCX-5	520	0.2967	0.1167

分子筛的 N_2 吸脱附等温线及孔径分布见图7。

由图7(a)可以看出,原粉(YF)与成型分子筛(ZCX-5)为典型的IV型曲线。在低相对压力吸附量激增以及高相对压力的滞后环表明,其结构中既有微孔,也有中孔。同时,成型分子筛(ZCX-5)样品在低相对压力下的吸附量增加幅度高于相应的原



(a) N_2 吸脱附等温线



(b) 孔径分布

1—YF;2—ZCX-5

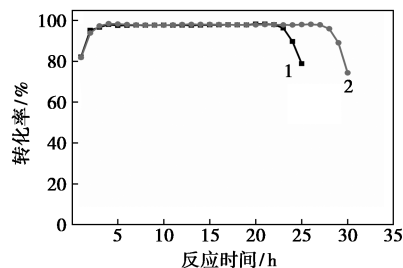
图7 分子筛的 N_2 吸脱附等温线及孔径分布

粉分子筛,表明成型后微球分子筛中孔含量增加。

由图7(b)可以看出,原粉分子筛(YF)的孔径集中分布在0.5~0.7 nm以及1.8~2.2、3.4~10 nm之间。经成型之后,样品(ZCX-5)孔径集中分布在0.5~0.6 nm,另外也形成了分布于1.3~3.5 nm之间的孔且分布较宽,这主要由于成型焙烧后部分原粉分子筛微孔未被堵塞;而部分孔充满浆液焙烧形成二氧化硅而堵塞,另外,模板剂(TPAOH)高温焙烧脱除留下孔使得孔分布较宽。这与表1以及图7(a)所示结果相一致。

2.3 成型前后TS-1催化剂对其催化环己酮氨肟化反应性能的影响

将最优条件成型分子筛用于连续进样液相氨肟化反应中,以评价成型前后分子筛的寿命是否降低。成型前后分子筛的寿命曲线如图8所示。



1—YF;2—ZCX-5

图8 分子筛的寿命曲线

由图8可以看出,原粉分子筛(YF)在连续进料21 h后,转化率逐渐降低($<90\%$)。成型后的分子

筛(ZCX-5)较原粉分子筛(YF)寿命延长 7 h(即 28 h)。这主要是由于原粉分子筛粒径较小,随着料液进入产品中,导致分子筛流失转化率降低。而成型后的分子筛粒径较大,易于固液分离。

钛硅分子筛催化环己酮肟化反应在碱性体系(氨水)中进行,在碱性体系中,碱使得分子筛中硅溶解,钛原子向表面迁移形成非骨架钛,最终导致分子筛失活^[16-20]。添加含硅助剂可有效抑制钛硅分子筛在碱性体系中的溶解作用^[16-18]。成型分子筛(ZCX-5)较原粉分子筛(YF)中含有大量的二氧化硅,可有效抑制分子筛溶解,从而延长分子筛寿命,这与文献[16-17]中所得的结论相一致。

环己酮肟化反应中,一旦在孔道中生成环己烯、环己酮等分子直径大于钛硅分子筛孔道直径的物质,很难从孔道内扩散出,最终导致分子筛比表面积下降并进一步使催化剂失活^[21-24]。成型分子筛(ZCX-5)较原粉分子筛(YF)比表面积以及总孔体积增加,大的比表面积以及孔体积可以容纳更多的大分子物质,另外成型分子筛中含有丰富的介孔结构有助于大分子的扩散,从而能延长分子筛寿命。

3 结论

以无助剂的二氧化硅溶胶为胶液,离心喷雾干燥制备球径可控的微米 TS-1 分子筛催化剂微球。通过调节成型温度、进料速度等工艺参数,可获得球形度良好、球径可控的分子筛微球,并探讨了可能的成球机制。合适的成型温度为以及进料速度可以避免雾滴来不及干燥导致雾滴相互黏连聚集,也可以避免温度过高形成空心或破碎的半球。将其用于环己酮肟化反应中,在空速为 12 h⁻¹的环己酮催化反应中,寿命为 28 h(转化率>90%)。优异的催化性能归因于微球高的比表面积、丰富的孔结构以及微球中含硅非活性成分抑制钛硅分子筛(TS-1)骨架钛流失。

参考文献

- [1] 孙斌,程时标,孟祥堃,等.己内酰胺绿色生产技术[J].中国科学:化学,2014,44(1):40-45.
- [2] 周云,卢建国,朱明乔.环己酮肟贝克曼重排制己内酰胺绿色催化研究进展[J].合成纤维工业,2015,38(2):51-56.
- [3] Zhao S, Xie W, Yang J X, et al. An investigation into cyclohexanone ammoxidation over Ti-MWW in a continuous slurry reactor[J]. Applied Catalysis A, General, 2010, 394(1):1-8.
- [4] Notari B. Synthesis and catalytic properties of titanium containing zeolites[J]. Studies in Surface Science and Catalysis, 1988, 37: 413-425.
- [5] 徐保明,韩洋洋,张杰,等.TS-1 分子筛催化剂的增效成型方法研究进展[J].广东化工,2014,41(16):87-88.
- [6] 吴剑,邓乾红,袁霞,等.钛硅分子筛一次成型的方法:中国,102614911A[P].2012-08-01.
- [7] 姜升.喷雾干燥对分子筛超细化的影响及优化[J].齐鲁石油化工,2005,(1):22-25,78.
- [8] 赵改青,王晓波,刘维民.喷雾干燥技术在制备超微及纳米粉体中的应用及展望[J].材料导报,2006,(6):56-59.
- [9] 刘国清,夏珺,袁霞,等.喷雾成型 TS-1 分子筛催化剂的制备及其性能[J].石油学报(石油加工),2015,31(1):126-131.
- [10] Enichem Sintesi S P A. Catalyst on the basis of silicon and titanium having high mechanical strength: EP, 0200260A2[P]. 1986-04-18.
- [11] Enichem Sintesi S P A. Catalyst on the basis of silicon and titanium having high mechanical strength: US, 4859785[P]. 1989-08-22.
- [12] 曹卓远,张雷,祖利国,等.喷雾干燥工艺对 NiFe₂O₄-10NiO/xM 型复合陶瓷粉料特性的影响[J].粉末冶金材料科学与工程,2010,15(4):367-372.
- [13] Kim C K, Choi J Y, Yoon Y S, et al. Preparation and evaluation of dry elixir for the enhancement of dissolution rate of poorly water-soluble drugs[J]. Int J P Harm, 1994, 106:25-32.
- [14] Cocero M J, Ferrero S. Crystallization of β -carotene by a GAS process in batch effect of operating conditions[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2002, 22(3):237-245.
- [15] 刘国清,匡继刚,吴剑,等.挤条成型 TS-1 分子筛催化剂制备及性能表征[J].化学反应工程与工艺,2010,26(1):42-46.
- [16] 孙斌.环己酮肟化反应过程中钛硅分子筛的溶解流失研究[J].石油炼制与化工,2005,(11):54-58.
- [17] 姜峰,傅送保,汤琴,等.环己酮肟化工艺中钛硅分子筛流失问题的研究[J].化工进展,2003,(10):1116-1118.
- [18] 刘银乾,李永祥,吴巍,等.环己酮肟化反应体系中 TS-1 分子筛失活原因的研究[J].石油炼制与化工,2002,(5):41-45.
- [19] Petrini G, Cesana A, De A G, et al. Deactivation phenomena on Ti-silicalite[J]. Studies in Surface Science and Catalysis, 1991, 68: 761-766.
- [20] 刘娜,郭洪臣,王祥生,等.钛硅沸石 TS-1 在环己酮肟氧化反应环境中的水热稳定性[J].催化学报,2003,(6):441-446.
- [21] 张向京,熊春燕,乔永志,等.气相色谱-质谱法分析环己酮肟化体系中失活催化剂上可溶性沉积物的组成[J].河北科技大学学报,2011,32(5):417-420.
- [22] 宋辉,王聪,杨克俭.液相环己酮肟化反应中 TS-1 的失活与再生研究进展[J].现代化工,2017,37(6):64-67.
- [23] Zhuo Z X, Wang L, Zhang X Q, et al. Insights into the key to highly selective synthesis of oxime via ammoxidation over titanosilicates[J]. Journal of Catalysis, 2015, 329:107-118.
- [24] Xu L, Ding J H, Yang Y L, et al. Distinctions of hydroxylamine formation and decomposition in cyclohexanone ammoxidation over microporous titanosilicates[J]. Journal of Catalysis, 2014, 309: 1-10. ■