

液相环己酮氨肟化反应中 TS-1 的失活与再生研究进展

宋辉*, 王聪, 杨克俭

(中国天辰工程有限公司, 天津天辰绿色能源工程技术研发有限公司, 天津 300409)

摘要:对液相环己酮氨肟化反应中钛硅分子筛 TS-1 的失活原因做了综述。TS-1 催化剂失活是由积碳导致的物理失活和碱性反应体系对分子筛骨架溶解造成的化学失活, 小试肟化反应中 TS-1 以物理失活为主, 工业生产中 TS-1 以化学失活为主。总结了在氨肟化反应中失活 TS-1 的再生方法, 主要有高温焙烧法、溶剂洗涤法、高温水蒸汽法和再生胶法。

关键词: TS-1; 氨肟化; 失活; 再生

中图分类号: TQ426

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)06-0064-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.06.014

Advances on deactivation and regeneration of TS-1 in liquid phase cyclohexanone ammoximation reaction

SONG Hui*, WANG Cong, YANG Ke-jian

(China Tianchen Engineering Corporation, Tianjin Tianchen Green Energy Resources Engineering Technology and Development Co., Ltd., Tianjin 300409, China)

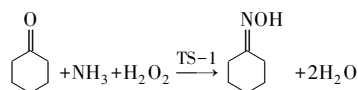
Abstract: This paper reviews deactivation and regeneration of titanium silicalite molecular sieve TS-1 in the liquid phase cyclohexanone ammoximation reaction. The deactivation of TS-1 in liquid phase cyclohexanone ammoximation reaction has two reasons. One is physical deactivation caused by carbon deposition, another one is chemical deactivation caused by molecular sieve skeleton dissolved by alkali reaction system. Physical deactivation is the dominant reason in laboratory scale reaction, and chemical deactivation is the dominant reason in industrial production. The regeneration methods for deactivated TS-1 in the liquid phase cyclohexanone ammoximation reaction are summarized, mainly including high temperature calcination, solvent washing, high temperature steam and regeneration gel thermal crystallization.

Key words: TS-1; ammoximation; deactivation; regeneration

分子筛催化剂在环境友好工艺中起着至关重要的作用, 已应用到各领域之中。20 世纪 80 年代^[1], 意大利 Enichem 公司首次将过渡元素 Ti 引入到分子筛骨架中, 合成出钛硅分子筛 TS-1。TS-1 具有与 ZSM-5 相同的 MFI 拓扑结构^[2], 具有催化活性的 Ti 在 TS-1 骨架中以四配位形式存在。TS-1 在以双氧水为氧化剂的反应体系中表现出优异的催化氧化性能, 具有广阔的应用前景, 其中液相环己酮氨肟化是近年来研究的热点之一, 并已实现工业化^[3]。

环己酮肟是己内酰胺生产中的重要中间体, 其传统生产工艺为拉西法、一氧化氮还原法、磷酸羟胺法, 工艺流程复杂且污染严重^[4-6]。相对于传统的环己酮肟生产工艺, 以 TS-1 为催化剂的绿色新工艺具有如下优点: ①反应条件温和, 可在常压、低温下发生; ②目的产物转化率高, 选择性高; ③工艺过程简单; ④与低浓度 H₂O₂ 溶液反应, 氧化源安全易

得; ⑤还原产物为 H₂O, 绿色无污染。TS-1 是具有“原子经济”特征的新型催化剂, 在液相环己酮氨肟化工艺中已经实现工业化。反应过程如下^[7]:



由于制备 TS-1 需要大量价格昂贵的 TPAOH, 导致 TS-1 价格不菲^[8], 其单次使用寿命以及重复再生使用寿命直接关系到环己酮肟的生产成本及生产稳定性, 对 TS-1 在液相氨肟化工艺中的失活原因及再生方法进行总结有着显著的必要性。

1 TS-1 失活原因

1.1 物理失活

Petrini 等^[9]在环己酮氨肟化反应中, 分别取 3 个反应时间的 TS-1 样品进行热重表征, 发现随着反应时间的延长, 所取 TS-1 样品的热失重率提高,

认为有机副产物堵塞分子筛孔道是造成 TS-1 失活的原因之一。

刘银乾等^[10]在 1 000 mL 连续淤浆反应器中进行 TS-1 氨肟化催速失活实验,运转周期约 200 h,反应前期环己酮转化率大于 97%,反应 180 h 后转化率突然迅速降低至 85%,取新鲜、未失活、刚失活、已失活 4 种状态催化剂进行表征,XRD 数据表明 TS-1 结晶结构没有破坏,BET 数据表明,失活 TS-1 较新鲜 TS-1 比表面积和总孔体积分别下降 80%和 59%,微孔体积下降 85%,沉积物堵塞分子筛 TS-1 孔道使其孔体积减小,尤其是微孔的减少是其失活的主要原因。将失活 TS-1 进行高温焙烧,催化环己酮氨肟化反应的初始活性与选择性得到恢复。

张向京等^[11]对环己酮氨肟化反应中 TS-1 的积碳失活进行了研究,在氨水体系和环己酮-叔丁醇体系中对 TS-1 水处理,经过水处理后的 TS-1 催化环己酮氨肟化反应的活性与新鲜剂仅有微小差异,说明反应体系对 TS-1 的骨架溶出效果微弱;取不同氨肟化反应时间的 TS-1 分别在 350、700℃焙烧,对比新鲜 TS-1 与失活焙烧 TS-1 的吡啶 TPD 表征数据,发现随着 TS-1 在氨肟化反应中反应时间的延长,弱酸位的数量基本不变,总酸量和强酸位数量逐渐减少;350℃焙烧后,弱酸位数量可以恢复到新鲜剂水平,700℃焙烧后,强酸位可以恢复;再结合热重表征数据,其认为失活 TS-1 中含有 2 种积碳^[12],一种为低温焙烧可除去的易除碳,另一种为只有高温焙烧才能除掉的难除碳。张向京等^[13]采用气相色谱-质谱法(GC-MS)对环己酮氨肟化工艺中失活 TS-1 上的可溶性沉积物进行了表征,可溶性沉积物主要为环己烯环己酮、叔丁基环己酮、硝基环己烷、 ϵ -己内酰胺等,环己烯环己酮和硝基环己烷等分子直径大于 TS-1 孔道直径的大分子物质,一旦在分子筛孔道内生成,则无法从分子筛孔道内扩散出,导致 TS-1 比表面积下降使其活性降低。

Zhuo 等^[14]对钛硅分子筛催化液相环己酮氨肟化反应体系反应路径做了详细地总结,从反应网络中可以看出,环己酮肟可以被深度氧化成硝基环己烷,同时环己酮会缩聚,堵塞分子筛孔道,按照环己酮氨肟化的羟胺机理^[15],当双氧水与氨分子无法在 Ti 活性点上生成羟胺时,双氧水会无效分解或对反应物与反应产物深度氧化,生成大量氧气及氮气。

1.2 化学失活

液相环己酮氨肟化氨肟化工艺中,TS-1 浸泡在

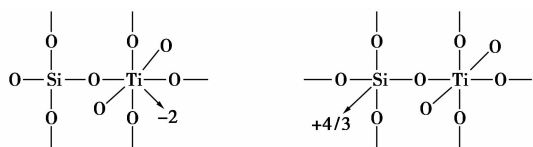
饱和的氨水有机溶液中,强碱性溶液对分子筛骨架有溶解作用,使 TS-1 结构变化而失活。对于 TS-1 化学失活的研究主要集中于骨架结构变化机理以及被溶出部分的化学状态。

Petrini 等^[9]认为,在氨肟化反应的碱性条件下, Si—O—Ti 键断裂,TS-1 骨架 Si 逐渐被溶解进入溶液,而骨架 Ti 发生迁移,转变为六配位非骨架 Ti,然后进一步聚合变成无催化活性的 TiO₂ 颗粒并附着于分子筛表面。

刘娜等^[16]模拟环己酮氨肟化反应,考察 TS-1 的水热稳定性,100 h 处理后,TS-1 的质量损失为 3.6%,而 1 200 h 后,损失则达到了 42.2%,发现氨是造成分子筛骨架溶解的主要原因,双氧水能缓解分子筛骨架的碱性溶解。与 Petrini 的 Si—O—Ti 键断裂观点不同,刘娜认为分子筛的骨架是在 Si—O—Si 键发生断裂,骨架钛以硅钛整体碎片的形式从骨架上脱落,故不改变 Ti 与 Si 的四配位连接方式,Si 被溶解于氨溶液中,而被溶解的 Ti 富集在分子筛表面。

由于 TS-1 分子筛的溶解,对工业氨肟化反应系统带来了操作不稳定的影响^[17],分子筛碎片在换热器表面沉积,产生黏壁现象,使换热器的效率降低;有的碎片甚至会堵塞分离系统的氧化铝陶瓷膜管,导致膜管压差增大,分离产物通量降低^[18]。在氨肟化反应体系中加入硅溶胶则可缓解 TS-1 的腐蚀溶解^[19]。

夏长久等^[20-22]对氨肟化反应中失活 TS-1 的 Ti 物种状态进行了研究,取工业失活催化剂,对比新鲜 HTS 催化剂进行了多种表征,失活 HTS 晶体结构保持完整,晶胞参数几乎无变化,但微孔部分溶解,介孔增大,比表面积略有下降。通过扫描透射-能量过滤式电子显微镜(STEM-EFTEM),在失活 HTS 表面分散有富钛纳米粒子。XPS 表征数据显示,失活 HTS 中骨架钛含量降低,非骨架钛含量增大。对 UV-Vis 光谱进行分峰处理,发现失活 HTS 中增多的非骨架钛的组成除了锐钛矿,还有一部分是 TiO₂-SiO₂ 纳米粒子。对失活 HTS 的酸性及酸量进行表征,失活剂出现了新鲜剂并没有的 Brönsted 酸,且其 Lewis 酸量也有增加,作者认为酸量的增加是由 TiO₂-SiO₂ 纳米粒子所引起,由田部浩三规则,在 TiO₂-SiO₂ 纳米粒子中,当 SiO₂ 为主要成分,基团显 Brönsted 酸性;当 TiO₂ 为主要成分,基团显 Lewis 酸性,TiO₂-SiO₂ 纳米粒子还会加速 H₂O₂ 的无效分解。



卓佐西^[23]研究了氨脲化反应失活 TS-1 的 Ti 物种状态,失活样品经骨架溶硅与脱钛过程,进而在分子筛骨架形成了大量高度缺陷或开放的 Ti 活性中心,且这些缺陷位点由于配位不饱和性的增加表现出更加明显的 Lewis 酸性质。酸性为以下的顺序:SiO₂-TiO₂ 富 Ti 物种>高度缺陷和/或孤立骨架 Ti 活性物种>骨架 Ti 物种。

2 TS-1 再生方法

2.1 高温焙烧再生

高温焙烧是分子筛催化剂再生的常用方法之一,对积碳导致物理失活的分子筛的再生效果明显,应用范围广泛。液相氨脲化反应中,沉积物附着是 TS-1 失活的主要原因之一,可以通过高温焙烧除去附着的有机物。张向京^[24]对焙烧工艺条件进行了详细考察,当焙烧温度低于 300℃ 时,积碳最高只能脱除 70%,但焙烧温度达 600℃ 时,产生催化剂烧结现象,过快的升温速率同样会导致催化剂烧结,使其比表面积下降,适宜的焙烧温度为 400~500℃,升温速率为 1℃/min。Crocco 等^[25]在 400℃ 下焙烧失活 TS-1,焙烧后活性可以恢复。Xia 等^[22]在 550℃ 空气氛围中焙烧失活 TS-1,随着焙烧时间的延长,分子筛中 Lewis 酸量和 Brønsted 酸量增加。高温焙烧再生中,焙烧温度、升温程序以及焙烧时间对 TS-1 的再生效果有一定影响。

2.2 溶剂洗涤再生

姚芄旭^[26]使用 H₂O₂、HNO₃ 及其混合溶液对小试环己酮氨脲化反应失活的 TS-1 进行再生处理,对再生液浓度及再生水热温度做了考察,仅单独使用 H₂O₂ 或 HNO₃ 均不能对失活 TS-1 充分再生,使用 H₂O₂/HNO₃ 混合溶液再生,可较好恢复催化剂活性,在一定范围内提高再生液浓度和升高再生处理温度可起到优良的再生效果,HNO₃ 浓度为 1 mol/L、H₂O₂ 质量分数为 3%、70℃ 水热处理 1 h,是适宜的再生条件。王梅正等^[27]使用甲醇/H₂O₂ 混合溶液对工业失活 TS-1 在密闭压力溶弹中做再生处理,对再生温度、时间、再生液配比及用量做四因素三水平的正交试验考察,各因素的影响依次为:再生温度>再生时间>溶剂配比>溶剂量。

2.3 高温水蒸汽再生

水蒸汽在高温下可与有机物发生反应,将其分

解为小分子的气体而除去,是催化剂积碳失活再生的典型方法。乔永志等^[28]采用高温水蒸汽法对氨脲化反应失活的 TS-1 进行再生,对再生温度、载气水蒸汽含量以及再生时间进行考察,适宜的再生条件为 400℃,V(空气):V(水蒸汽)=1:1,再生 12 h,可恢复到新鲜剂相当的水平。林民等^[29]发明了一种饱和水蒸汽再生方法,失活钛硅分子筛与有机碱、水的比例为 100 g:(0.005~0.25) mol:(1.0~15.0) mol,置于密闭容器中,压力自生,在温度 80~200℃ 下处理至少 2 h,经干燥、焙烧得到再生的钛硅分子筛,再生的钛硅分子筛基本能够恢复到新鲜剂活性水平。宋辉等^[30]发明了一种液相环己酮氨脲化工艺失活催化剂再生方法,首先通过低温水蒸汽焙烧除去部分积碳,再使用酸性溶液洗涤脱除具有酸性的表面富钛颗粒,最后高温焙烧,可使失活催化剂活性恢复到新鲜剂水平,催化氨脲化反应寿命也可达到新鲜催化剂一半以上的水平。

2.4 再生胶二次晶化法

龙立华等^[31]使用有机碱、硅源、钛源配置成再生胶,与失活 TS-1 在密闭条件下进行再生,再生胶的摩尔组成中,硅:钛:有机碱:水=(0.1~1):(0~0.1):(0.01~5):(1.5~100),120~200℃ 下处理至少 2 h,经该方法再生后,钛硅分子筛的活性与新鲜剂持平。Xia 等^[32]同样对“再生胶二次精华”法进行了研究,失活 TS-1 在 550℃ 下焙烧 6 h 后,使用 Ti-Si-TPAOH 再生胶 170℃ 晶化 3 d,失活 TS-1 在晶化过程中起到了晶种的作用,通过再生胶二次晶化,失活 TS-1 表面的富钛酸性物质被包覆在再生分子筛内部,不参与双氧水无效分解,更进一步的是,再生胶可以补充被溶出的骨架钛,提高再生催化剂的活性,起到了优良的催化效果。

3 总结与展望

通过对 TS-1 在液相环己酮氨脲化反应中失活原因的总结,可以发现,分子筛孔道堵塞和碱性体系对分子筛骨架的溶解是造成 TS-1 失活的原因,在小试反应中,一般反应周期小于 100 h,沉积物堵塞分子筛孔道是造成其失活的主要原因;在工业生产中,TS-1 反应周期为上千小时,骨架溶解是其失活的主要原因。总结了目前针对氨脲化反应失活 TS-1 的再生方法,其中高温焙烧、溶剂洗涤以及高温水蒸汽再生方法对积碳导致的物理失活 TS-1 再生效果优良,而工业生产上的 TS-1 失活是不可逆转的骨架活性位流失,再生胶二次晶化法可以起到补足

流失 Ti 的效果。目前针对肟化失活 TS-1 做再生研究的文章较少,深度不足,需要广大科技工作者继续深入研发。

环己酮液相肟化工业的运行过程,除了产物的选择性和反应活性,工艺运行的稳定性同样引起高度重视。虽然存在众多的因素影响肟化过程稳定运行,但是催化剂作为催化反应的核心,其失活行为引起稳定性的下降需优先、重点考虑。因此,更好地认识液相肟化过程中催化剂的失活行为,对提升肟化长周期运行的稳定性至关重要,更为重要的是,可以指导更有针对性地开发耐长周期碱性腐蚀的高性能催化剂,来提高生产装置运行的稳定性。

参考文献

- [1] Taramasso M, Perego G, Notari B. Preparation of porous crystalline synthetic material comprised of silicon and titanium oxides; US, 4410501A [P]. 1983-10-18.
- [2] Fan W, Duan R G, Yokoi T, *et al.* Synthesis, crystallization mechanism, and catalytic properties of titanium-rich TS-1 free of extraframework titanium species [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(31): 10150-10164.
- [3] 任文杰, 周向葵, 贾会敏, 等. 应用于环己酮肟化反应的 TS-1 研究进展 [J]. *化工进展*, 2014, 33(7): 1748-1752.
- [4] Hosseini-Sarvari M, Sharghi H. Alumina sulfuric acid mediated solvent-free and one-step beckmann rearrangement of ketones and aldehydes and a useful reagent for synthesis of keto- and aldoximes [J]. *Cheminform*, 2006, 37(37): 205-208.
- [5] Dewan S K, Singh R. An efficient rapid transformation of oximes into carbonyl compounds over ferric nitrate/ksf-part 5 [J]. *Oriental Journal of Chemistry*, 2004, 20: 211-212.
- [6] Duggan R J, Murray E J, Winstrom L O. Process for the production of cyclohexanone; US, 3076810A [P]. 1963-02-05.
- [7] 李永祥, 吴巍, 闵恩泽. 钛硅分子筛催化环己酮肟化反应过程——工艺条件的考察 [J]. *石油炼制与化工*, 2010, 41(10): 1-6.
- [8] 徐如人. 分子筛与多孔材料化学 [M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [9] Petrini G, Cesana A, Alberti G D, *et al.* Deactivation phenomena on Ti-silicalite [J]. *Studies in Surface Science & Catalysis*, 1991, 68: 761-766.
- [10] 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, 33(5): 41-45.
- [11] 张向京, 王燕, 杨立斌, 等. 环己酮肟化反应中 TS-1 催化剂的积炭失活 [J]. *催化学报*, 2006, 27(5): 427-432.
- [12] Zhang X, Yan W, Feng X. Coke deposition and characterization on titanium silicalite-1 catalyst in cyclohexanone ammoxidation [J]. *Applied Catalysis A General*, 2006, 307(2): 222-230.
- [13] 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.
- [14] Zhuo Z, Lei W, Zhang X, *et al.* Insights into the key to highly selective synthesis of oxime via ammoxidation over titanosilicates [J]. *Journal of Catalysis*, 2015, 329: 107-118.
- [15] Le X, Ding J, Yang Y, *et al.* Distinctions of hydroxylamine formation and decomposition in cyclohexanone ammoxidation over microporous titanosilicates [J]. *Journal of Catalysis*, 2014, 309(309): 1-10.
- [16] 刘娜, 郭洪臣, 王祥生, 等. 钛硅沸石 TS-1 在环己酮肟化反应环境中的水热稳定性 [J]. *催化学报*, 2003, 24(6): 441-446.
- [17] 顾耀明, 刘春平, 程立泉, 等. HTS-1 钛硅分子筛催化环己酮肟化工业试验 [J]. *化工进展*, 2010, 29(1): 187-191.
- [18] 刘春平, 肖莉, 顾耀明, 等. 肟化装置膜分离系统的应用和优化 [J]. *合成纤维工业*, 2009, 32(3): 60-62.
- [19] Feng J, Fu S, Qin T, *et al.* Research on the loss of Ti-Si molecular sieve in the cyclohexane ammonium-oximation process [J]. *Chemical Industry & Engineering Progress*, 2003, 22(10): 1116-1118.
- [20] 夏长久, 郑爱国, 朱斌, 等. 工业肟化工艺失活 HTS 分子筛的结构特征和 Ti 物种状态 [J]. *石油学报: 石油加工*, 2014, 30(4): 595-601.
- [21] 夏长久, 郑爱国, 朱斌, 等. 肟化工艺失活 HTS 分子筛酸性性质对其催化氧化性能的影响 [J]. *石油学报: 石油加工*, 2014, 30(5): 779-784.
- [22] Xia C, Lin M, Zheng A, *et al.* Irreversible deactivation of hollow TS-1 zeolite caused by the formation of acidic amorphous TiO₂-SiO₂ nanoparticles in a commercial cyclohexanone ammoxidation process [J]. *Journal of Catalysis*, 2016, 338: 340-348.
- [23] 卓佐西. 选择性合成肟反应导向的钛硅分子筛催化活性中心及其转化行为的研究 [D]. 上海: 华东师范大学, 2015.
- [24] 张向京. 钛硅分子筛 TS-1 催化环己酮肟化过程分析 [D]. 天津: 天津大学, 2006.
- [25] Crocco G L, Zajacek J G. Regeneration of titanium-containing molecular sieve; EP, 0743094 [P]. 2000-07-05.
- [26] 姚芃旭. TS-1 合成中 Na⁺ 对催化性能的影响及失活催化剂再生的研究 [D]. 天津: 天津大学, 2014.
- [27] 王梅正, 林民, 朱斌. 钛硅分子筛混合溶剂洗涤再生的研究 [J]. *工业催化*, 2007, 15(11): 63-65.
- [28] 乔永志, 张向京, 张云, 等. 环己酮肟化失活 TS-1 催化剂再生研究 [C]. 西安: 全国工业催化技术及应用年会, 2011.
- [29] 林民, 龙立华, 舒兴田, 等. 一种失活钛硅分子筛的水蒸气再生方法; CN, 102309982B [P]. 2013-07-31.
- [30] 宋辉, 杨琦武, 王永昌, 等. 一种液相环己酮肟化工艺失活催化剂再生方法; CN, 105728035A [P]. 2016-07-06.
- [31] 龙立华, 林民, 舒兴田, 等. 一种失活的钛硅分子筛的再生方法; CN, 102309983A [P]. 2012-01-11.
- [32] Xia C, Lin M, Peng X, *et al.* Regeneration of deactivated hollow titanium silicalite zeolite from commercial ammoxidation process by encapsulating amorphous TiO₂-SiO₂ nanoparticles inside zeolite crystal [J]. *Chemistryselect*, 2016, 1(14): 4187-4192. ■