

技术进展

钛硅分子筛 TS-1 合成及催化环己酮氨氧化的研究进展

梁新华 王亚权 王 莅 张香文 米镇涛
(天津大学化工学院, 天津 300072)

摘要: 钛硅分子筛 TS-1 催化的环己酮氨氧化反应是一个绿色过程。介绍了 TS-1 分子筛的合成、TS-1 分子筛催化的环己酮氨氧化及环己酮氨氧化与过氧化氢生产的集成。指出提高催化剂的性能、降低其生产成本是今后研究的重点, 绿色氧化剂过氧化氢的生产与氨氧化过程的集成是今后环己酮胺生产的发展方向。

关键词: 钛硅分子筛 TS-1; 环己酮胺; 氨氧化; 集成过程

中图分类号: TQ234.21

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2003)04-0010-04

Advances in TS-1 molecular seive synthesis and ammoxidation of cyclohexanone catalyzed by TS-1

LIANG Xin-hua, WANG Ya-quan, WANG Li, ZHANG Xiang-wen, MI Zhen-tao

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: The ammoxidation of cyclohexanone with H_2O_2 and ammonia catalyzed by titanium silicalite-1 (TS-1) is an environment-friendly process. The research progress in TS-1 synthesis, ammoxidation of cyclohexanone and the integrated process of cyclohexanone oxime production are introduced. It is indicated that improving the physical properties of the catalyst and reducing the cost of production are major work to be done, the integrated process of H_2O_2 production and ammoxidation of cyclohexanone should be attached with great importance to green chemical industry.

Key words: titanium silicalite-1 (TS-1); cyclohexanone oxime; ammoxidation; integrated process

环己酮胺是生产 ϵ -己内酰胺的重要中间体, 主要用于生产尼龙-6 纤维和工程塑料。随着化纤工业的发展以及尼龙-6 纤维的民用、工业和工程塑料应用的开发与扩展, 环己酮胺的工业生产也日益发展。目前工业上主要通过多步法合成环己酮胺, 如环己酮-羟胺路线的氧化氮还原法、硫酸羟胺法和磷酸羟胺法等, 这些工艺在生产过程中要用到大量有毒污染物, 并且伴生大量低值的硫酸铵副产品^[1-2]。随着己内酰胺的需求量增大, 改进现有生产工艺已成为国际上的重要研究课题。有人用氧气作为氧化剂的气相反应生产胺, 但产物收率很低。现在最引人关注的改进方法是由意大利 Montedipe

公司开发的环己酮胺化工艺, 以环己酮、氨和 H_2O_2 为原料, 在常压下经钛硅分子筛 TS-1 催化作用选择性地生成环己酮胺, 该工艺副产物极少, 没有传统工艺过程带来的污染及危害。笔者主要评述了 TS-1 分子筛的合成、TS-1 分子筛催化的环己酮氨氧化及环己酮氨氧化与过氧化氢生产的集成。

1 TS-1 分子筛的合成

TS-1 分子筛具有特殊的三维结构孔道, 因此其在已合成的钛硅沸石催化剂中性能最为优越^[3-4], 已经发现 TS-1 分子筛对烃类的选择性氧化反应, 如烯烃的环氧化、苯酚的羟基化、环己酮的氨氧化等

收稿日期: 2002-12-23; 修回日期: 2003-02-20

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(G2000048005)

作者简介: 梁新华(1978-), 男, 硕士生; 米镇涛(1941-), 男, 研究生, 教授, 博导, 研究方向为绿色化学工艺和化工新材料的合成, 通讯联系人, 022-27402604, zhtmi@tju.edu.cn。

具有很高的催化活性和选择性。

1983年 Taramasso 等首先使用四丙基氢氧化铵 (TPAOH) 为模板剂、四乙基正硅酸酯 (TEOS) 为硅源、四丁基正钛酸酯 (TBOT) 为钛源, 在 448 K、自生压力下通过水热法合成。1992年 Thangaraj 等提出了一种改进的合成方法, 认为在制备 Si 和 Ti 前体混合液时 TiO_2 的沉淀可以通过降低醇盐的水解速度来避免。这些方法对原料的选择要求比较严格, 合成步骤复杂, 条件苛刻, 并且水解过程中往往有锐钛型 TiO_2 生成; 原料价格较贵, 模板剂用量大, 使得 TS-1 分子筛成本很高。

为了降低分子筛的成本, 人们尝试着使用不同的模板剂来合成 TS-1 分子筛。Kornatowski 等以相对廉价的四丙基溴化铵 (TPABr) 为模板剂, 采用硅溶胶、钛酸四丁基酯、碳酸氢钠及水为原料, 于弱碱性介质中, 在 445 K、自生压力下晶化 5~8 天后成功地得到大晶粒 (160~180 μm) 的 TS-1 分子筛沸石单晶, 产率 100% 且无杂晶。后来, 文献又报道了以 TPABr+ 氨、TPABr+ 己二胺、TPABr+ 1,2-乙二胺、TPABr+ 二乙胺为模板剂制得 TS-1 分子筛催化剂。李刚等^[5]以硅溶胶和 TBOT 为原料, 分别以 TPABr+ 氨、TPABr+ 己二胺、TPABr+ 1,2-乙二胺、TPABr+ 二乙胺、TPABr+ 四乙基氢氧化铵 (TEAOH)、TPABr+ 四丁基氢氧化铵 (TBAOH)、TPABr+ 丁胺等为模板剂合成了 TS-1 分子筛, 并对合成的催化剂进行了分析和比较。结果表明在以 TPABr+ TBAOH 为模板剂的系统中, TPABr 和 TBAOH 都起到了模板剂的作用, 但在其他系统中, 当有足量的 TPABr 存在时, 其中的有机胺和铵只起到基质的作用。Grieneisen 等^[6]以 TPAOH+ HF 和 TPABr+ NH_4F 溶液为反应介质, 分别用混合醇盐法和湿浸法合成了 TS-1 分子筛, 分析结果表明以这两种方法合成的分子筛的催化性能与以传统方法合成的分子筛的催化性能相当。

Kumar 等^[7]提出在合成分子筛的过程中, 往混合物中加入一些助催化剂, 如高氯酸盐、磷酸盐、砷酸盐、氯酸盐及溴酸盐等, 能够大大加快晶体的成核速度及结晶过程。另外, Shibata 等^[8]采用现场引入晶种的方法也能加快催化剂的结晶过程。为了进一步改进分子筛的合成, 人们提出了以氟化物为钛源的合成方法。Jorda 等^[9]以 TiF_4 为钛源合成了 TS-1 分子筛。高焕新等^[10]则以含 TiCl_3 的水溶液为钛源合成了 TS-1 分子筛。研究表明直接以 TiCl_3 为钛源合成的催化剂不生成具有副催化作用的 TiO_2 , 其活

性较高, 并且活性随着结晶时间的增长而提高。吴巍等^[11]采用廉价的硅溶胶或固体硅胶小球作硅源、 TiF_4 溶液作钛源, 快速简便地合成了一种价格便宜的 TS-1 分子筛。用无机硅钛原料合成 TS-1 分子筛的方法省去了有机原料合成中硅源、钛源的水解步骤, 不生成具有副催化作用的 TiO_2 , 简化了操作步骤, 提高了合成的重复性。但是这种以氟化物为原料的生产工艺在工业生产中仍存在严重的问题。

TS-1 分子筛的活性随着钛含量的增加而增加。为了增加分子筛中的钛含量, 提高催化剂的活性, Prasad 等^[12]在合成分子筛的过程中使用微波辐射, 不但能提高分子筛中的 Ti 含量, 并且能加快合成反应的速度。用这种方法合成的分子筛具有与用传统方法合成的分子筛大小相当的晶粒, 但是合成的时间能从 3~7 天减少到 30 min。

综上所述, 对催化剂的改性及如何降低催化剂的生产成本将是今后的研究重点。

2 环己酮氨氧化

2.1 TS-1 分子筛催化的环己酮氨氧化

1988年意大利的 Montedipe 公司开辟了 TS-1 分子筛催化氨氧化新路线后, 国内外学者对这方面的研究非常活跃。1991年 Thangaraj 等^[13]详细报道了环己酮氨氧化反应的信息, 讨论了脞化反应的可能机理和副产物的生成, 并研究了不同的催化剂和反应过程参数对脞化反应的影响。文中提到反应最佳条件为: 60℃, 不加溶剂, $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 摩尔比应大于 1.5, H_2O_2 连续滴加。在此条件下, 环己酮的转化率大于 90%, 脞的选择性大于 99%。后来, Mantegazza 等^[14]也对类似的催化反应和机理进行了讨论。国内学者高焕新等^[15]报道了 TS-1 分子筛催化环己酮氨氧化制环己酮脞的结果, 在优化的反应条件下, 环己酮的转化率可达 100%, 脞的选择性为 97%。李平等^[16]研究了用自制的 TS-1 分子筛催化的环己酮脞化反应, 结果表明, 降低反应溶液中 H_2O_2 的浓度、增加 NH_3 用量有利于 H_2O_2 的利用率、环己酮脞的收率和选择性的提高。孙斌等^[17]采用淤浆床连续反应工艺, 在优化的条件下, 环己酮的转化率达到 96%, 环己酮脞的选择性大于 99%。

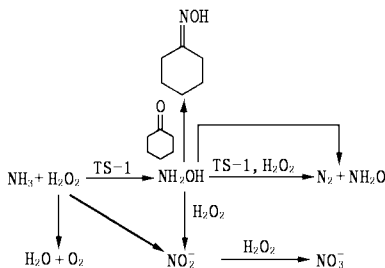
2.2 反应机理

Thangaraj 等^[13]和 Reddy 等^[18]在改变催化剂量的实验中发现, 随着分子筛中钛含量的增加, 不仅转化率逐渐提高, 而且对脞的选择性也可达到 100%; 另外, 随着催化剂用量的增加, 环己酮的转化率和环

己酮肟的选择性都随着提高。上述结果表明,TS-1 分子筛中的骨架钛原子为氨氧化反应的催化活性中心,环己酮氨氧化反应过程中存在着催化反应与非催化副反应之间的竞争,即体系中的过氧化氢如果不能迅速地在催化剂的作用下反应生成环己酮肟,则环己酮将与游离的过氧化氢及氨发生反应生成高沸点的副产物^[18]。

目前,关于在 TS-1 分子筛催化的环己酮氨氧化反应过程中过氧化钛的形成已经达成了共识。但在以后的步骤中存在分歧,主要有两种认识^[2,13,18-19]。第一种机理认为,环己酮先和氨反应形成亚胺,亚胺再进一步被钛和 H_2O_2 的中间体氧化生成环己酮肟,同时有副反应发生;第二种机理认为,氨先被过氧化钛催化氧化为羟胺,羟胺再通过非催化过程直接与环己酮反应生成环己酮肟。

Reddy 等认为两种机理都有可能。Thangaraj 等和 Prasad 等则支持第一种说法。因为环己酮在氨的存在下可以生成亚胺,亚胺是一种很活泼的中间体,很容易被氧化生成复杂的多聚副产物,这有利于解释副产物的形成。然而,Zecchina 等^[19]认为第二种说法更合理,因为 TS-1 分子筛可以催化氧化未进入孔道的大分子酮,这就支持了经过 NH_2OH 的机理。Pozzo 等^[20]通过实验也证明了环己酮能与羟胺经过非催化过程直接生成环己酮肟。研究发现^[21],在氨氧化反应过程中形成的副产物主要是 N_2 、 N_2O 、硝酸铵和亚硝酸铵等。这些副产物主要在羟胺的生成过程中形成,这一点也证明了氨氧化反应先生成羟胺中间产物。环己酮在液相中的氨氧化反应历程可以由图 1 简单描述。



2.3 TS-1 分子筛的失活

在氨氧化反应过程中 TS-1 分子筛失活的原因可能是:催化剂中 Si 的溶解、骨架钛的流失及催化剂孔道的堵塞^[22-23]。非晶态和晶态的 Si 在碱性介质中都会溶解。由于在氨氧化过程中存在氨,TS-1 分子筛骨架在反应介质中会溶解。在催化剂的溶解

过程中,只有 Si 从催化剂上溶解掉,几乎所有的 Ti 仍留在催化剂上。对残留的固体通过 X 射线衍射测定发现,虽然催化剂在很大程度上溶解了,但残留部分的骨架并没有遭到破坏。此外,在催化剂的老化过程中也发生了脱钛现象。骨架上 Ti 原子的损失意味着催化活性位的损失,活性也就下降了。对于这两种原因造成的失活是不可逆的。另外,在反应过程中,新生成的一些物质有时也会堵住分子筛的孔道,使分子筛的孔体积和比表面积都下降。如果这些物质能被溶剂溶解或经焙烧能分解,使分子筛的孔体积和比表面积恢复,其活性就能恢复,所以由这种原因造成的失活是可逆的。

3 环己酮氨氧化与过氧化氢生产的集成

在环己酮肟生产过程中,采用“清洁氧化剂” H_2O_2 为氧化剂,是一种全新的催化氧化技术,但 H_2O_2 的生产成本较高,而低浓度的 H_2O_2 又存在储运等问题。文献[24-26]报道了丙烯环氧化与过氧化氢生产过程的集成工艺。同样,将环己酮肟与 H_2O_2 的生产过程进行合理集成是很有工业价值的。该方法就是利用现有的 H_2O_2 生产工艺,将生产中未经提纯的 H_2O_2 溶液直接用于环己酮的氨氧化反应,大大降低了产品成本,若开发成功将是一种大有前景的环己酮肟生产方法。

美国专利^[27]介绍了异丙醇氧化法生产过氧化氢与环己酮氨氧化过程的集成。这个过程采用已经成熟的异丙醇氧化法制 H_2O_2 的技术,把环己酮氨氧化和 H_2O_2 的生产集成起来,过程主要由异丙醇氧化过程、分离异丙醇和丙酮的过程、加氢过程和氨氧化反应过程组成。工艺流程如图 2 所示。

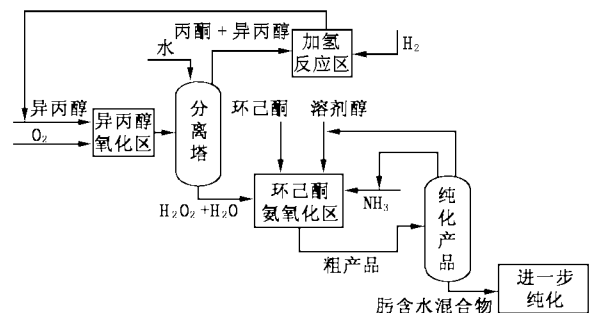
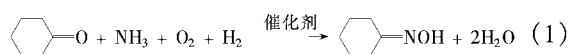


图 2 环己酮氨氧化与异丙醇氧化法生产过氧化氢的集成

在异丙醇氧化过程中,异丙醇在液相中与氧气反应生成由异丙醇、丙酮、 H_2O_2 和水组成的氧化剂混合物。接下来的分离过程把所有的丙酮和异丙醇

从氧化剂混合物中分离出来。分离出来的丙酮与氢气在非均相加氢催化剂的作用下完成加氢反应,丙酮被还原成异丙醇,生成的异丙醇循环使用。在氨氧化过程中,要加入足够量的醇,如甲醇或叔丁醇,来形成单一的液相反应混合物,TS-1 分子筛在过程中起催化作用,反应产物中的醇可以通过精馏的方法回收,分离过程可以在环己酮肟转化成己内酰胺前或转化后进行,分离出来的醇又循环回氨氧化过程重新使用。这是一个绿色化学过程,其总的反应过程可以表示如下:



4 建议与展望

对于文中提到的集成工艺进行改进,能进一步优化集成工艺。具体方案是:在环己酮氨氧化过程中,以异丙醇为溶剂,将由异丙醇氧化法产生的、未经提纯的 H_2O_2 溶液直接用于环己酮的氨氧化反应,这样会进一步简化流程,减少分离过程,降低产品成本。另外,蒽醌法生产 H_2O_2 具有能耗低、成本低、便于装置大型化等特点,应用广泛。Clerici 和 Ingallina 等^[28-29]提出了丙烯环氧化和蒽醌法生产过氧化氢的集成方案。运用这一思想,可以把环己酮氨氧化过程和蒽醌法生产 H_2O_2 集成起来。蒽醌法生产 H_2O_2 过程包括氢化、氧化、萃取、后处理等几个步骤。集成工艺将 H_2O_2 萃取过程与环己酮氨氧化过程进行连接。采用有机溶剂或有机溶剂与水的混合物萃取 H_2O_2 ,将 H_2O_2 带入后面的环己酮氨氧化过程。若采用有机溶剂与水的混合物作萃取剂,氨氧化反应产生的水也可作为萃取剂循环使用,这样就减少了环境污染。

TS-1 分子筛催化环己酮氨氧化过程选择性高,副产物极少,没有传统工艺过程带来的污染及危害,是环己酮肟生产技术的发展趋势。但该过程在经济性方面还存在缺陷,限制了其工业化应用。在今后的研究中应着重研究如何降低生产成本,优化工艺设计。在催化剂制备方面要简化其合成步骤,降低其生产成本,使催化剂能再生利用;考虑使用廉价的钛硅来源来生产分子筛,并进一步改善其物理性质,提高其机械强度。 H_2O_2 的生产成本较高,氨氧化过程和 H_2O_2 生产的集成是环己酮肟生产的发展方向,这样不但可以降低生产成本、减少设备投资,还可以节约能源。

参考文献

- [1] Gerd D, John P M N, Wolfgang F H. [J]. *Catalysis Reviews*, 2001, 43(4): 381 - 441.
- [2] Hiroshi Ichihashi, Hiroshi Sato. [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 221: 359 - 366.
- [3] 周继承, 王祥生. [J]. *化学进展*, 1998, 10(4): 381 - 394.
- [4] 刘辉, 刘兴云. [J]. *大学化学*, 1999, 14(1): 10 - 14.
- [5] Li Gang, Guo Xinwen, Wang Xiangsheng, et al. [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1999, 185(1): 11 - 18.
- [6] Grieneisen J L, Kessler H, Fache F, et al. [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2000, 37(3): 379 - 386.
- [7] Kumar R, Mukherjee P, Pandey R K, et al. [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1998, 22(1 - 3): 23 - 31.
- [8] Shibata M, Gerard J, Gabelica Z. [J]. *Microporous Materials*, 1997, 12(1 - 3): 141 - 148.
- [9] Jorda E, Tuel A, Teissier R, et al. [J]. *Zeolites*, 1997, 19(4): 238 - 245.
- [10] Gao Huanxin, Lu Wenkui, Chen Qingling. [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2000, 34(3): 307 - 315.
- [11] 吴巍, 程时标, 闵恩泽. [J]. *石油炼制与化工*, 2000, 31(2): 33 - 36.
- [12] Prasad M R, Kamalakar G, Kulkarni S J, et al. [J]. *Catalysis Communications*, 2002, 3(9): 399 - 404.
- [13] Thangaraj A, Sivasanker S, Ratnasamy P. [J]. *Journal of Catalysis*, 1991, 131: 394 - 400.
- [14] Mantegazza M A, Petrini G, Fornasari G. [J]. *Catalysis Today*, 1996, 32: 297 - 304.
- [15] 高焕新, 舒祖斌, 曹静. [J]. *催化学报*, 1998, 19(4): 329 - 333.
- [16] 李平, 卢冠忠, 罗勇, 等. [J]. *化学学报*, 2000, 58(2): 204 - 208.
- [17] 孙斌, 朱丽. [J]. *石油炼制与化工*, 2001, 32(9): 22 - 24.
- [18] Reddy J S, Sivasanker S, Ratnasamy P. [J]. *Journal of Molecular Catalysis*, 1991, 69: 383 - 392.
- [19] Zecchina A, Bordiga S, Lamberti C. [J]. *Catalysis Today*, 1996, 32: 97 - 106.
- [20] Pozzo I D, Fornasari G, Monti T. [J]. *Catalysis Communications*, 2002, 3(8): 369 - 375.
- [21] Cesana A, Mantegazza M A, Pastori M. [J]. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 1997, 117: 367 - 373.
- [22] Bartholomew C H, Butt J B. *Catalyst Deactivation* [C]. Amsterdam: Elsevier Science Publishers BV, 1991.
- [23] Fornasari G, Trifirò F. [J]. *Catalysis Today*, 1998, 41: 443 - 455.
- [24] ARCO Chemical Technology, LP. Integrated process for epoxidation [P]. US 5523426, 1996 - 06 - 04.
- [25] Wang Chunyan, Wang Baoguo, Meng Xiangkun, et al. [J]. *Catalysis Today*, 2002, 74: 15 - 21.
- [26] ARCO Chemical Technology, LP. Integrated process for epoxidation [P]. US 5693834, 1997 - 12 - 02.
- [27] ARCO Chemical Technology, LP. Integrated process for cyclohexanone oxime production [P]. US 5599987, 1997 - 02 - 04.
- [28] Eniricerche SpA. Process for Producing Olefin Oxides [P]. US 5221795, 1993 - 06 - 22.
- [29] Eniricerche SpA. Process for Oxidizing Organic Compounds [P]. US 5252758, 1993 - 10 - 12. ■