

科研与开发

钛硅沸石 TS-1 的高温焙烧法再生研究

刘 娜 郭洪臣 王祥生 陈黎行

(大连理工大学催化化学与工程系及精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116012)

摘要:研究了负载成“蛋壳型”的钛硅沸石 TS-1 催化剂在丙烯环氧化的单管放大试验装置上连续运转 1 200 h 失活后的焙烧法再生条件,并结合催速失活,对该催化剂进行了多次焙烧再生研究。结果表明,上述失活催化剂可在氧含量为体积分数 6% 的氮气气氛中,通过程序升温焙烧于 300~550℃、24 h 内实现彻底再生,使环氧化活性和环氧丙烷选择性完全恢复。经过 5 次再生后,催化剂活性、选择性与新鲜催化剂相比没有明显差别,并在 500 h 的实验室连续评价中活性和选择性保持稳定。

关键词:钛硅沸石 TS-1; 丙烯环氧化; 焙烧; 再生

中图分类号: TQ203.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2003)04-0024-05

Regeneration of titanium silicate TS-1 by high-temperature calcination*LIU Na, GUO Hong-chen, WANG Xiang-sheng, CHEN Li-xing*

(Department of Catalytic Chemistry and Engineering & State Key Laboratory of Fine Chemicals,
Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

Abstract: The calcination regeneration of a spent eggshell-supported titanium silicate catalyst (TS-1), which had been continuously operated in a pilot-scale reactor for epoxidation of propylene for 1 200 h, was studied by using catalytic performance evaluation using a small fixed-bed reactor. In order to further predict the durability of the TS-1 catalyst in the severe condition of calcination regeneration, a catalytic deactivation method was employed to facilitate the obtaining of deactivated catalyst from the regenerated sample, and thus the conduct of repetitious regenerations. The epoxidation results indicate that, the activity (i.e., the conversion of hydrogen peroxide) and selectivity towards propylene oxide of above-mentioned spent catalyst could be restored to its fresh levels within 24 hours by temperature-programmed calcination in the range of 300–550℃, and in the atmosphere consisted of 94% of N₂ plus 6% of O₂ (volume ratio). After five times of regeneration, actually no difference could be found with activity and selectivity between the repetitious regenerated catalyst and the fresh catalyst during as long as 500 hour's laboratory comparative experiments.

Key words: titanium silicalite TS-1; propylene epoxidation; calcination; regeneration

钛硅沸石是一种性能优异的选择氧化催化剂^[1-3],它和稀 H₂O₂ 组成的催化体系反应条件非常温和。但在使用中 TS-1 仍有失活问题^[4],在不同催化反应中的失活原因可分为 3 种类型^[5-9],在大多数情况下导致 TS-1 失活的主要因素是反应物和产物在活性钛中心上强吸附,以及反应物和产物在 TS-1 酸性中心上生成聚合物堵塞孔道^[8-9]。TS-1 的酸性主要来自于两方面:其一,骨架上四配位的活性钛本身就是 Lewis 酸中心(可以接受两对电子变

成六配位),当与过氧化氢形成中间活性物种之后,其酸性进一步增强^[10];其二,TS-1 晶格缺陷处存在的弱酸性 Si—OH 基团以及骨架上微量三价杂原子(如 Al 产生的 Brønsted 酸中心)是副反应的 B 酸活性中心^[1]。

TS-1 可以用焙烧法和溶剂法再生^[11-15]。溶剂法再生条件温和(温度 < 180℃),但它只能除去滞留在 TS-1 孔道中的分子质量较小的聚合物,而难以除去其中分子质量较大的低聚物^[16]。对于长期运

收稿日期:2003-01-24

基金项目:“973”课题“石油炼制和基本有机化学品合成的绿色化学”(G2000048009)

作者简介:刘娜(1976-),女,博士生;郭洪臣(1964-),男,博士,副教授,从事分子筛催化的研究,通讯联系人,0411-3702562-805, hongchenguo@163.com;王祥生(1934-),男,博士,教授,博导,从事分子筛催化的研究。

转或者用溶剂法反复再生使用过的 TS-1 催化剂, 由于其孔道中分子质量较大的低聚物积累量多, 宜用高温焙烧法进行彻底再生。笔者采用在丙烯环氧化单管放大试验中连续运转了 1 200 h 的 TS-1 催化剂为研究对象, 重点研究了 TS-1 催化剂的多次反复焙烧再生性能, 目前文献中尚无这方面的报道。

1 实验部分

1.1 TS-1 催化剂样品

负载成“蛋壳型”, 如图 1 所示(惰性内核为硅铝瓷球, 粒径约 1.0 ~ 1.5 mm, 活性薄层厚度约 0.34 mm)。其活性壳层中 TS-1 与粘结剂 SiO₂ 的质量比为 5, TS-1 占整个催化剂质量的 30.3%。此催化剂在连续 1 200 h 的单管放大试验(5 kg 催化剂装填量)初期双氧水转化率 ≥ 98%, 环氧丙烷选择性为 92%; 试验末期反应温度已由 50℃ 提高到 65℃, 此时催化剂的双氧水转化率和环氧丙烷选择性仍能维持 ≥ 98% 和 92%。当把试验末期反应温度降为试验初始温度(50℃)时, 催化剂的双氧水转化率和环氧丙烷选择性分别为 80% 和 90%。这表明单管试验末期催化剂活性已经明显下降。

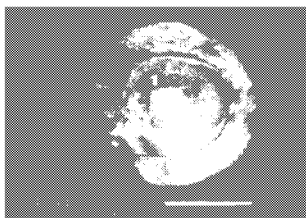


图 1 用于丙烯环氧化的“蛋壳型”负载 TS-1 的扫描电子显微镜图

1.2 催化剂焙烧再生方法

将 6 g 失活催化剂放入小型固定床反应器中, 通入含体积分数 6% O₂ 的 N₂, 混合气体积空速为 12 h⁻¹。再生温度范围定为 300 ~ 550℃。用测氧仪(上海嘉定学联仪表厂 CYES-II 型 O₂、CO₂ 气体测定仪)监测再生过程的耗氧量, 并结合丙烯环氧化反应结果判断再生是否彻底, 以确定再生工艺。

1.3 催化剂性能评价

以甲醇为溶剂, 以 H₂O₂ 质量分数为 30% 的双氧水和聚合级丙烯为原料。采用小型固定床反应器, 不锈钢反应管内径为 Φ7 mm, 外设水浴夹套, 内设外径为 Φ3 mm 的不锈钢热电偶套管, 总长 400 mm。填装 6 g 催化剂, 位于反应管中部, 上下用瓷球填充。反应温度(恒温水浴温度)55℃, 反应压力

3.0 MPa, 丙烯质量空速 0.23 h⁻¹, $n(\text{丙烯})/n(\text{H}_2\text{O}_2)$ 为 3.6, $n(\text{甲醇})/n(\text{H}_2\text{O}_2)$ 为 14.5。为了抑制酸催化副产物的生成, 正常反应液(甲醇-双氧水溶液)中加入质量分数约 8×10^{-6} 的氨。环氧化产物分布用气相色谱(FID 检测器, PEG20M 毛细柱)分析。料液中 H₂O₂ 含量采用碘量法滴定分析, 反应结果采用如下评价指标:

$$X(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{n_0(\text{H}_2\text{O}_2) - n(\text{H}_2\text{O}_2)}{n_0(\text{H}_2\text{O}_2)} \times 100\% \quad (1)$$

$$S(\text{PO}) = \frac{n(\text{PO})}{n(\text{PO}) + n(\text{MME}) + n(\text{PG})} \times 100\% \quad (2)$$

式中 $X(\text{H}_2\text{O}_2)$ 为 H₂O₂ 的转化率; $S(\text{PO})$ 为产物 PO(环氧丙烷)的选择性, $n_0(\text{H}_2\text{O}_2)$ 和 $n(\text{H}_2\text{O}_2)$ 分别为反应液和产物液中 H₂O₂ 的摩尔数; $n(\text{PO})$ 、 $n(\text{MME})$ 和 $n(\text{PG})$ 分别为产物中 PO、MME(丙二醇单甲醚)和 PG(丙二醇)的摩尔数。

1.4 催化剂表征

晶体结构用 D/MAX-2400 型 X 射线多晶粉末衍射仪表征, Cu K_α 射线, 管压 4 kV, 管流 100 mA, 扫描范围 4° ~ 40°。比表面积用 QUANTA CHROME AUTOSORB-1 型物理吸附仪表征, 氮气吸附在液氮温度下进行。另外, 还用 Nicolet 20DXB 傅立叶变换红外光谱(FT-IR)和 JASCO V-550 紫外可见光谱(UV/VIS, 以氧化镁为参比)表征了样品中钛的配位状态。

2 结果与讨论

2.1 焙烧再生条件的选择

为了选出最佳焙烧再生条件, 本文将再生气氛定为含 6% 体积分数 O₂ 的 N₂, 同时固定再生混合气体积空速为 12 h⁻¹。在此前提下, 在 300 ~ 550℃ 温度区间内研究了不同焙烧方式对已经在丙烯环氧化单管放大试验装置上连续运转了 1 200 h 的蛋壳型负载 TS-1 的再生效果。

从表 1 可知, 失活催化剂在 500℃ 以内恒温焙烧或分段程序升温焙烧(实验序号 1 ~ 4), 在所考察的时间内都没有使催化剂活性完全恢复。而在 540℃ 的高温上直接恒温焙烧, 虽然催化剂的活性基本恢复, 但催化剂的选择性却有所下降。从实验 6 可见, 失活催化剂在 300、400、500、540℃ 下分别焙烧 3、8、8、7 h, 其催化活性和选择性均得到了完全恢复。耗氧量的检测结果表明, 失活催化剂在 300℃ 的相对温和条件下, 已经有明显的烧“碳”反应。这可能与环氧化体系中“结碳”物具有较低的 C/H 物质的量比有关。另一方面, 虽然催化剂在 500℃ 下焙烧后

期,尾气中的残氧量(体积分数 5.9%)已经基本恢复到原料气水平(体积分数 6%),但是将温度提高到 540℃下继续焙烧时,仍可观察到耗氧量。这说明本文所研究的失活催化剂中有少量难烧的“碳”,在焙烧再生后期,保留 540℃的高温焙烧段是必要

的。本文经过条件优化,最终选择实验 7 的分段程序升温焙烧方案为“蛋壳型”负载 TS-1 丙烯环氧化单管试验催化剂的适宜焙烧再生条件:即失活催化剂在含 6% 氧的氮气气氛中依次在 300、400、500、540℃下焙烧 3、11、7、3 h,总计耗时 24 h。

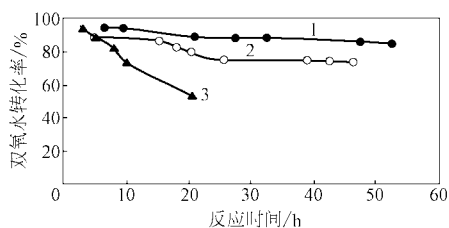
表 1 不同焙烧方法对失活的蛋壳型负载 TS-1 催化剂的再生效果

序号	焙烧时间/h				总焙烧时间/h	丙烯环氧化时间/h	$X(\text{H}_2\text{O}_2)/\%$	$S(\text{PO})/\%$
	300℃	400℃	500℃	550℃				
新制催化剂							> 97	> 92
1	—	4	—	—	4	42	91.50	92.56
2	—	5.5	—	—	5.5	49	92.42	93.23
3	2	2	4	—	8	84	92.01	93.44
4	1	1	5	—	7	56	92.77	92.93
5	—	—	—	5.5	5.5	74	96.03	89.67
6	3(0.5,5.2)	8(3.7,5.8)	8(5.4,5.9)	7(5.7,6.0)	26	100	97.78	94.05
7	3(0.5,5.3)	11(3.7,6.0)	7(5.6,6.0)	3(5.7,6.0)	24	175	97.32	94.76
8	3	16	26	55	100	52	95.98	93.06

注:括号中的数字为尾气中焙烧前后残余氧 γ 体积分数(%)。

2.2 丙烯环氧化 TS-1 催化剂的催速失活

为了研究催化剂多次再生后的性能,需要对已经再生完全的单管放大试验催化剂在实验室条件下进行催速失活。根据已有的知识,在正常丙烯环氧化反应条件下,TS-1 催化剂的失活主要是主产物 PO 自身及其与副产物 MME 之间在催化剂的酸中心上聚合堵塞孔道造成的。因此,为了使催化剂能按实际失活机制进行快速失活,笔者用于催速失活的丙烯环氧化原料液(即甲醇-双氧水溶液)中含有 PO 和 MME,但取消了正常情况下应加入的质量分数约 8×10^{-6} 的氨气,其他反应条件同正常丙烯环氧化反应条件一致。丙烯环氧化原料液中 PO 和 MME 含量对加速催化剂失活的作用如图 2 所示。



- 1— $w(\text{PO}) = 3.1\%$, $w(\text{MME}) = 6.4\%$;
 2— $w(\text{PO}) = 5.9\%$, $w(\text{MME}) = 3.3\%$;
 3— $w(\text{PO}) = 12.5\%$, $w(\text{MME}) = 3.2\%$

图 2 加速失活时双氧水转化率下降趋势

从图 2 可见,TS-1 的失活速度对原料液中 PO 含量敏感,这可能与环氧环的活泼性有关。通过以上实验,本文选择的再生催化剂催速失活条件为:反应温度 55℃,反应压力 3.0 MPa,丙烯进料空速 0.23 h^{-1} , $n(\text{丙烯})/n(\text{H}_2\text{O}_2)$ 为 3.6, $n(\text{甲醇})/n(\text{H}_2\text{O}_2)$ 为 14.5,甲醇-双氧水原料液中 PO 质量分数为 12.5%,MME 质量分数为 3.2%。在此条件下反应 20 h,可使催化剂的双氧水转化率由大于 98% 的初期水平下降到近 50% 左右,“积碳量”达到 2.6%,可以认为催化剂基本上丧失了催化活性。

2.3 TS-1 催化剂的多次焙烧再生性能

按照前面选择的再生方法将在单管放大试验装置上连续运转了 1 200 h 的“蛋壳型”负载 TS-1 催化剂再生,然后用正常丙烯环氧化条件评价再生效果,得到 1 次再生后的反应结果。1 次再生后的反应达到预定反应时间后,将环氧化原料液改为催速失活原料液使催化剂快速失活,接着进行第 2 次再生。第二次再生后的催化剂直接用催速失活原料进行反应,并进行第 3 次再生。如此反复,直至第 5 次再生后,再次用正常原料液考查催化剂经过多次焙烧再生后的反应性能,得到 5 次再生后的反应结果。为了便于比较,对新鲜催化剂的反应性能进行了对比评价,结果见图 3、图 4。

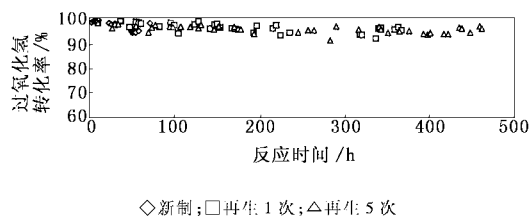


图3 新制催化剂与再生催化剂过氧化氢转化率比较

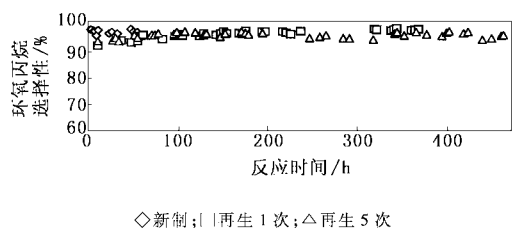


图4 新制催化剂与再生催化剂对环氧丙烷选择性比较

单管试验运转了 1 200 h 的催化剂用焙烧法一次再生后,在所考查的约 350 h 反应时间里,活性和选择性保持稳定。经过 5 次再生后,连续反应了 500 h,活性和选择性仍然保持稳定。同新鲜催化剂相比(连续反应近 60 h,再生催化剂的活性和选择性均得到了完全恢复。由此可见,TS-1 沸石具有良好的焙烧再生重复性。所开发的“蛋壳型”丙烯环氧化 TS-1 催化剂可望具有较长的总使用寿命。

2.4 物化性质表征

2.4.1 XRD 分析

同新制催化剂相比,经过 5 次焙烧再生的 TS-1 晶体结构保存良好,根据主要结构特征峰($7^\circ \sim 9^\circ$ 双重峰、 $23^\circ \sim 25^\circ$ 三重峰)强度加和计算得到的沸石相对结晶度表明,经过 5 次焙烧再生后,TS-1 的结晶度仅比新鲜样品低 5 个百分点。

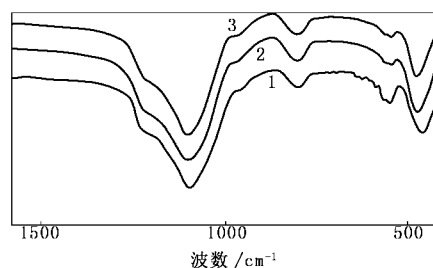
2.4.2 骨架振动 FT-IR 分析

TS-1 沸石骨架上的 Si—O—Ti 桥键在红外 960 cm^{-1} 附近有特征振动吸收。该处吸收峰的强度随 TS-1 骨架钛含量的增加而增强。因此,TS-1 在红外 960 cm^{-1} 处的特征振动吸收被视为骨架钛的证据。从图 5 可见,新制 TS-1 催化剂及再生 1 次、再生 5 次的 TS-1 催化剂都在 960 cm^{-1} 处出现相似的吸收峰。这表明,经过多次高温焙烧再生后的 TS-1 骨架上四配位钛没有发生明显变化。

2.4.3 UV-Vis 分析

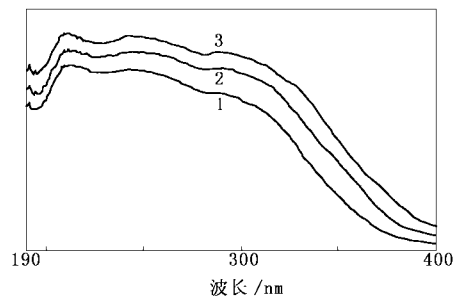
紫外可见光谱(UV-Vis)是另一种表征 TS-1 中

钛的存在状态的常用手段。一般认为,TS-1 沸石骨架上四配位钛在 210 ~ 220 nm 产生吸收(骨架氧的成键 2 p 轨道电子向骨架钛离子的空 d 轨道跃迁所致)。而六配位的锐钛矿型氧化钛在 330 nm 处产生吸收,其他无定型氧化钛则一般在 230 ~ 280 nm 之间产生吸收。由图 6 可见,新鲜 TS-1 及再生 1 次、再生 5 次的 TS-1 保持完全相似的 UV-Vis 吸收谱,都在 210 nm 处出现代表骨架上四配位钛的较强吸收。这进一步表明在所采用的焙烧条件下,多次再生未明显改变 TS-1 中钛的存在状态。



1—新制;2—再生 1 次;3—再生 5 次

图5 “蛋壳型”负载 TS-1 红外光谱图



1—新制;2—再生 1 次;3—再生 5 次

图6 “蛋壳型”负载 TS-1 紫外光谱图

2.4.4 N₂ 物理吸附分析

由表 2 可见,在单管放大反应器中连续运转了 1 200 h 的 TS-1 催化剂的比表面和孔容下降。这表明催化剂的失活与聚合物堵塞沸石孔道有关。采用高温焙烧法再生,可以使被堵塞的沸石孔道得到彻底疏通,从而恢复催化剂的活性。

表 2 “蛋壳型”负载 TS-1 氮气物理吸附数据

催化剂试样	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	孔容/ $\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$
新制	233	0.91
失活(在放大反应器中,1 200 h)	228	0.72
高温焙烧再生 5 次	232	0.90

3 结论

负载成“蛋壳型”的 TS-1 催化剂在丙烯环氧化的单管放大试验装置上连续运转 1 200 h 失活后,用高温焙烧法在 24 h 内实现了彻底再生。结合催速失活,对该催化剂进行了多次焙烧再生研究。发现 TS-1 催化剂具有良好的焙烧再生性能。经过 5 次再生后,催化剂活性、选择性仍能完全恢复,并在 500 h 的实验室连续评价中活性和选择性保持稳定。物化性质测定表明,高温焙烧再生能够彻底恢复被聚合物堵塞的沸石微孔,而对其晶体结构以及钛的存在状态则无明显影响。

参考文献

- [1] Clerici M G, Ingallina P. [J]. *J Catal*, 1993, 140: 71 - 83.
- [2] Perogo G, Bellussi G, Corno C, *et al.* [J]. *Stud Surf Sci Catal*, 1986, 28: 129 - 136.
- [3] Notari B. [J]. *Catal Today*, 1993, 18(2): 163 - 172.
- [4] 陈晓晖, 林民, 陈宪, 等. [J]. *燃料化学学报*, 2001, 29(5): 426 - 429.
- [5] Petrini G, Cesana A, Alberti De, *et al.* [J]. *Stud Surf Sci Catal*, 1991, 69: 761 - 766.
- [6] Cesana A, Mantegazza M A, Pastori M. [J]. *J Mol Catal*, 1997, 117: 367 - 373.
- [7] 李纲, 王祥生, 郭新闻. [J]. *石油学报(石油加工)*, 2001, 17(3): 62 - 67.
- [8] 闫海生, 王祥生, 刘靖, 等. [J]. *石油学报(石油加工)*, 2002, 18(2): 46 - 51.
- [9] Uguina M A, Serrano D P, Sanz R, *et al.* [J]. *Catal Today*, 2000, 61: 263 - 270.
- [10] Thiele G F, Roland E. [J]. *J Mol Catal A: Chemical*, 1997, 117: 351 - 356.
- [11] Guy L C, Zajacek J G. Regeneration of a titanium-containing molecular sieve. [P]. US5753576, 1998 - 05 - 19.
- [12] Georg T. Method for the regeneration of a catalyst [P]. US 5620935, 1997 - 04 - 15.
- [13] Guy L C, Jubin Jr J C, Zajacek J G. Integrated process for epoxidation [P]. US 5693834, 1997 - 12 - 02.
- [14] Mantegazza M A, Balducci I, Rivetti F. Process for the regeneration of zeolitic catalysts containing titanium [P]. USP 6403514, 2002 - 06 - 11.
- [15] Chang T W C. Process for regenerating epoxidation catalysts [P]. EP 11907710A1, 2002 - 03 - 27.
- [16] 薛俊利, 许锡恩. [J]. *燃料化学学报*, 1998, 26(6): 569 - 574. ■
- [16(8-9): 753 - 767.
- [15] Ismail K A R, Zanardi M A. [J]. *Applied Thermal Engineering*, 1997, 17(2): 135 - 155.
- [16] Lin Lanchao, Faghri A. [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1999, 42(8): 1363 - 1369.
- [17] Khalkhali H, Faghri A, Zuo Z J. [J]. *Applied Thermal Engineering*, 1999, 19(10): 1027 - 1043.
- [18] Lin Lanchao, Faghri A. [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1997, 40(18): 4393 - 4404.
- [19] 李亭寒, 李劲东, 曹黎明, 等. [J]. *中国空间科学技术*, 1997, 17(6): 22 - 27.
- [20] 李劲东, 李亭寒. [J]. *中国空间科学技术*, 1997, 17(3): 9 - 13.
- [21] Fichera A, Pagano A. [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2002, 45(18): 3875 - 3884.
- [22] Richter R, Gottschlich J M. [J]. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 1994, 8(2): 334 - 340.
- [23] 阿迪尔 M, 胡亚才, 袁海, 等. [J]. *热能动力工程*, 2002, 15(3): 247 - 248. ■

(上接第 19 页)

- [6] Akbarzadeh A, Johanson P, Nguyen T, *et al.* [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2001, 21(15): 1551 - 1563.
- [7] 居怀明, 徐元辉, 钟大辛. [J]. *清华大学学报(自然科学版)*, 1995, 35(6): 59 - 63.
- [8] 陈军, 肖文朝, 郭宏新. [J]. *现代化工*, 1997, 17(5): 33 - 36.
- [9] 喻建良, 毕明树, 王淑兰. [J]. *大连理工大学学报*, 2001, 41(4): 436 - 441.
- [10] 喻建良, 刘润杰, 毕明树, 等. [J]. *力学进展*, 2002, 32(3): 467 - 470.
- [11] 尹晔东, 王运东, 费维扬. [J]. *现代化工*, 2000, 20(2): 15 - 18.
- [12] Jiang Yuyan, Masahiro Shoji. [J]. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 2002, 23(1): 81 - 91.
- [13] Md Ashrafur Islam, Masanori Monde, Mohammad Z Hasan, *et al.* [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1998, 41(23): 3691 - 3704.
- [14] Ismail K A R, Zanardi M A. [J]. *Applied Thermal Engineering*, 1996,

2001 年《现代化工》期刊评价指标

据中国科技信息研究所 2002 年报告, 2001 年《现代化工》期刊的总被引频次为 376, 在化工类期刊中排名第 6 位, 影响因子 0.405, 排名第 9 位。