

用于丙烯环氧化的 Ti/HMS 催化剂的失活与再生

金国杰, 高焕新, 杨洪云, 陈璐, 丁琳, 康陈军, 谢在库

中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院, 上海 201208

摘要: 研究了以异丙苯过氧化氢为氧化剂选择氧化丙烯制环氧丙烷的 Ti/HMS 催化剂的失活原因. 采用 XRD (X 射线衍射), FT-IR (傅里叶变换红外光谱), UV-Vis (紫外-可见光谱) 和 TG (热重分析) 等技术表征了催化剂失活前后的结构和化学组成. 结果表明, 催化剂的失活主要是由于反应过程中所产生的重组分在催化剂表面吸附, 覆盖了活性中心所致; 并不是由于四配位的活性钛物种转化为六配位、八配位或者锐钛矿 TiO_2 所致. 采用热异丙苯溶剂洗涤的方法可以部分恢复失活催化剂的活性, 但不能恢复到新鲜催化剂的水平; 采用低温烧炭方法能够使催化剂的活性恢复到新鲜催化剂的水平. 因此, Ti/HMS 催化剂的失活是可逆的, 采用合适的再生方法可以恢复其催化活性.

关键词: 钛; HMS 分子筛; 失活; 再生; 丙烯; 环氧化; 环氧丙烷

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Deactivation and Regeneration of Ti/HMS Catalyst Used in Propylene Epoxidation

JIN Guojie*, GAO Huanxin, YANG Hongyun, CHEN Lu, DING Lin, KANG Chenjun, XIE Zaiku

Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, SINOPEC, Shanghai 201208, China

Abstract: Using cumene hydroperoxide as an oxidant, the deactivation and regeneration of the Ti/HMS (titanium-containing hexagonal mesoporous silica) catalyst were studied for epoxidation of propylene to propylene oxide. The structure and surface species of the fresh and used catalysts were characterized by X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, ultraviolet-visible spectroscopy, and thermogravimetry analysis. The results indicated that the main reason for catalyst deactivation was that the active sites on the catalyst surface were covered by polymer molecules produced during the reaction. The catalyst deactivation was not due to the transformation of tetra-coordinated Ti species to hexa-coordinated, octa-coordinated, or even anatase species. Hot cumene washing could partly restore the catalyst activity, but the low-temperature carbon-burning could restore the catalyst activity nearly to the level of fresh one. Therefore, the deactivated Ti/HMS catalyst was renewable and its activity could be restored by a proper regeneration method.

Key words: titanium; HMS molecular sieve; deactivation; regeneration; propylene; epoxidation; propylene oxide

自从 TS-1 沸石被成功合成以来, 这一催化新材料为实现烃类的选择氧化开辟了新途径^[1]; 含钛多孔氧化硅材料对烃类的选择氧化具有良好的催化性能, 可以作为烯烃选择氧化制备环氧化物的催化剂^[2~5]. 荷兰 Shell 化学公司^[6,7]开发了含钛无定形 SiO_2 催化剂, 以乙苯过氧化氢 (EBHP) 为氧化剂, 可将丙烯选择氧化为环氧丙烷 (PO), 并且已投入工业应用. 日本住友化学公司^[8,9]以异丙苯过氧化氢 (CHP) 或 EBHP 为氧化剂, 以 Ti-MCM41 为催化剂, 将

丙烯选择氧化成 PO, 并且已投入生产运行. Tanev 等^[10]合成了一种具有介孔特征的含钛分子筛催化剂 (Ti/HMS), 以 H_2O_2 为氧化剂可以选择氧化 2,6-二叔丁基苯酚和苯制备相应的醌和酚. 我们在 Ti/HMS 催化剂的合成, 表征及在烯烃环氧化反应方面做了系统的研究工作^[11~17].

薛俊利等^[18]发现, 在甲醇溶剂中, 当丙烯与 H_2O_2 反应时, 产物 PO 与溶剂甲醇在 TS-1 的酸性位上发生酸催化副反应, 生成的丙二醇单甲醚会堵塞

收稿日期: 2009-05-27.

联系人: 金国杰. Tel: (021)68462197-5525; Fax: (021)68462283; E-mail: jinguojie@163.com

基金来源: 国家重点基础研究发展计划 (973 计划, 2009CB623505).

孔道导致 TS-1 失活; TS-1 失活的原因因为钛流失和积炭, 而积炭是催化剂失活的主要原因^[19]. 在反应体系中加入溶剂和 PO 均会影响 TS-1 催化剂的环氧化性能, 由 PO 浸渍过的 TS-1 会很快失去活性; 在 TS-1 孔道内堵塞的主要物种为 PO 的二聚体和三聚体, 这些聚合物覆盖了钛活性位, 是催化剂失活的主要原因^[20-23].

根据 TS-1 催化剂的失活机理, 人们提出了采用高温焙烧^[24-26]和 H₂O₂-甲醇洗涤的方法再生 TS-1 催化剂^[27,28]. 对于 Ti/SiO₂ 催化剂, 失活催化剂可以通过在环氧化反应步骤的原料中加入可溶性含钛化合物而实现^[29], 这可能是由于可溶性含钛化合物中的钛补充了从催化剂骨架中沥出的钛的缘故. 失活的 Ti/SiO₂ 催化剂也可通过采用溶剂进行洗涤实现再生^[30,31].

本文采用异丙苯为洗涤溶剂的液相再生法和采用低温烧炭的气相再生法, 并考察了失活 Ti/HMS 催化剂的再生效果. 采用 XRD, FT-IR, UV-Vis 和 TG 等手段对使用前后的催化剂进行了表征.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

将一定量的正十六胺 (HDA) 溶于 H₂O-EtOH 混合溶剂中, 搅拌均匀配制成溶液记为 A. 将一定量的正硅酸乙酯 (ETOS) 溶于 EtOH 中配制成溶液记为 B. 把溶液 B 快速加入到溶液 A 中, 并快速搅拌 30 min, 室温放置 24 h, 然后经过滤和洗涤, 并在 110 °C 烘干 12 h, 在 600 °C 焙烧 4 h, 即制得介孔纯 SiO₂ 样品. 在制备过程中, 各原料配比为 $n(\text{ETOS}):n(\text{HDA}):n(\text{EtOH}):n(\text{H}_2\text{O}) = 1:0.07:1.2:3.5$. 以硅溶胶为粘结剂, 将介孔 SiO₂ 挤条成型为条状载体 (其中 $w(\text{SiO}_2) = 90\%$).

将 100 g 条状载体放入石英管式反应器中, 在 200 °C 下通入饱和 TiCl₄ 蒸气, 用热电偶指示反应管中载体床层的温度. 随着 TiCl₄ 蒸气的通入, 床层温度逐渐升高, 当床层温度与控制温度 (200 °C) 相等时, 停止通入 TiCl₄, 用干燥空气吹扫床层中残余的 TiCl₄, 即得到载钛催化剂前驱体. 将含有六甲基二硅氮烷 (HMSN, 12.0 g) 的异丙苯溶液 (300 ml) 装入旋转蒸发仪的烧瓶中, 并加入 100 g 载钛催化剂前驱体, 在 150 °C 旋转、回流 4 h. 然后在此温度下真空蒸干残余的 HMSN 和溶剂 (蒸出物冷凝后回收使用), 即制得经硅烷化处理的 Ti/HMS 催化剂.

1.2 催化剂的表征

XRD 测试在 Shimadzu XRD-6000 型 X 射线粉末衍射仪上进行, 用 Cu K_α 靶 ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$), 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 扫描范围 $2\theta = 1^\circ \sim 10^\circ$, 扫描速率 $4^\circ/\text{min}$. FT-IR 谱在 Nicolet 400 型光谱仪上测定, 用 KBr 压片制样. UV-Vis 谱在 Cary 5000 型光谱仪上测定, 扫描范围 $\lambda = 200 \sim 500 \text{ nm}$. TG 实验在 DuPont 型热分析仪上进行, 使用氧化铝坩埚, 以 20 °C/min 的速率从室温升至 800 °C.

1.3 催化剂的性能评价

丙烯环氧化反应在固定床反应器 (直径为 15 mm) 中进行. 丙烯 ($w = 97.0\%$)/CHP 摩尔比为 6.0, CHP 质量空速 10.0 h^{-1} , 催化剂装填量 10.0 g, 反应压力 2.6 MPa, 反应温度 75 °C. 其中 30%CHP 的异丙苯溶液由中国石化高桥分公司提供.

采用 HP 6820 型气相色谱仪 (配有 HP-1 毛细管柱和 FID 检测器) 在线分析产物组成. CHP 转化率由碘量法滴定求得.

2 结果与讨论

2.1 催化剂再生研究

2.1.1 热溶剂洗涤再生

为了使反应体系中不引进额外的杂质, 本文以反应中所采用的溶剂异丙苯作为再生洗涤溶剂, 在 150~220 °C 范围内考察了溶剂洗涤对催化剂活性的恢复情况. 图 1 为 Ti/HMS 催化剂的热溶剂洗涤再生. 可以看出, 经 180 和 220 °C 的异丙苯洗涤后, 催化剂

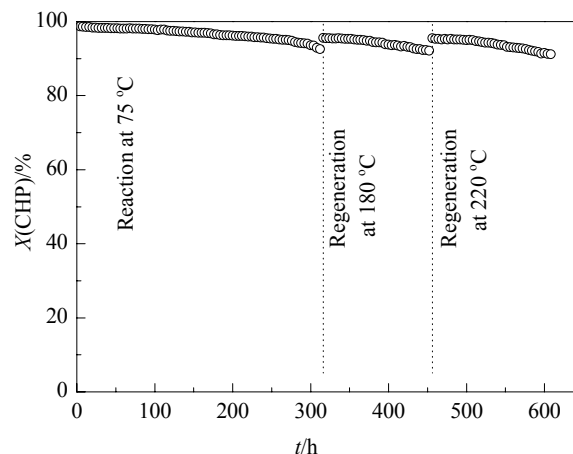


图 1 Ti/HMS 催化剂的热溶剂洗涤再生

Fig. 1. Regeneration of the Ti/HMS catalyst by washing with hot solvent.

的活性在一定程度上可得到恢复,但没有达到初始活性 ($X_0(\text{CHP}) = 98.7\%$). 这可能是由于催化剂表面所覆盖的低聚物重组分不能完全溶解于异丙苯溶剂中,致使催化剂表面的部分活性中心仍被覆盖,故催化剂活性不能得到完全恢复.

2.1.2 低温烧炭再生

图 2 为 Ti/HMS 催化剂的低温烧炭再生. 可以看出,在 250°C 下低温烧炭再生后,催化剂的活性基本上可恢复到新鲜催化剂的初始活性 ($X_0(\text{CHP}) = 98.5\%$). 这表明催化剂的失活可能主要是由低聚碳氢化合物或含氧化合物等重组分吸附于催化剂表面并覆盖了活性中心造成的. 也就是说,这种失活是可逆的. 经过低温烧炭后,催化剂表面所覆盖的重组分被彻底分解,活性中心彻底得到重新暴露,活性恢复至新鲜催化剂水平.

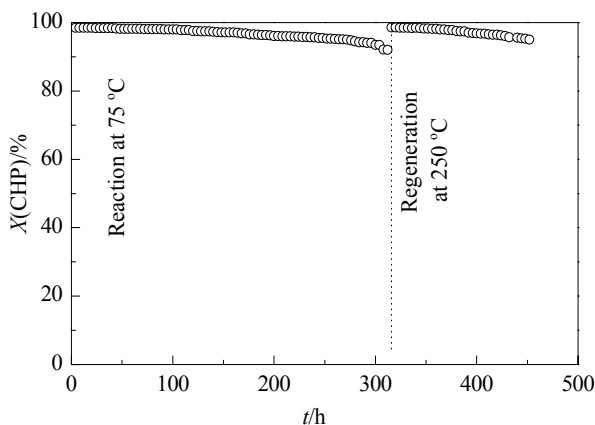


图 2 Ti/HMS 催化剂的低温烧炭再生

Fig. 2. Regeneration of the Ti/HMS catalyst by carbon-burning at low temperature.

2.2 催化剂失活研究

2.2.1 催化剂的 XRD 谱

图 3 为新鲜催化剂和部分失活催化剂的 XRD 谱. 可以看出,新鲜催化剂和部分失活催化剂均在 $2\theta = 2^\circ$ 处出现 Si(100) 晶面的衍射峰,这是六方介孔材料 HMS 的典型特征^[10]. 因此, Ti/HMS 催化剂经使用部分失活后,仍保持有介孔 HMS 的结构特征,表明该材料具有较好的结构稳定性.

2.2.2 催化剂的 FT-IR 谱

图 4 为新鲜催化剂和部分失活催化剂的 FT-IR 谱. 可以看出,新鲜催化剂和部分失活催化剂均在波数为 955 cm^{-1} 处出现明显的吸收峰. 对于此吸收峰

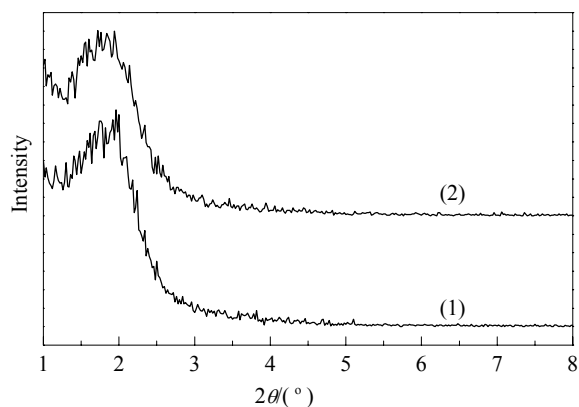


图 3 新鲜催化剂和部分失活催化剂的 XRD 谱

Fig. 3. XRD patterns of the fresh catalyst (1) and used catalyst (2).

的归属虽存在着争论,但其存在与强弱能够间接说明 Si-O-Ti 的存在和量的多少;一般可将此吸收峰归属为四配位的骨架钛^[32]. 2971 cm^{-1} 处吸收峰可归属为 C-H 键的伸缩振动, 850 cm^{-1} 处吸收峰可归属为 -CH₃ 的摇摆振动, 758 cm^{-1} 处吸收峰可归属为 C-Si 键的伸缩振动^[33,34]. 这表明 Ti/HMS 催化剂部分失活后,其四配位活性钛的存在形式及表面硅烷化的甲基基团仍与新鲜催化剂相似,具有较好的化学稳定性.

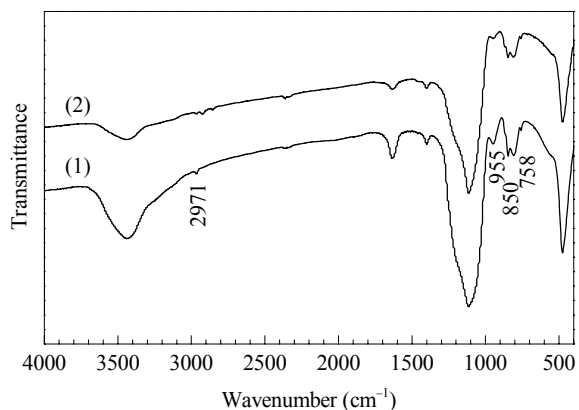


图 4 新鲜催化剂和部分失活催化剂的 FT-IR 谱

Fig. 4. FT-IR spectra of the fresh catalyst (1) and used catalyst (2).

2.2.3 催化剂的 UV-Vis 谱

UV-Vis 谱是研究催化剂中钛物种最有效的物理表征方法. 图 5 为新鲜催化剂和部分失活催化剂的 UV-Vis 谱. 可以看出,新鲜催化剂和部分失活催化剂均在 220 nm 处有一强吸收峰. 这应归属为四配位的钛物种^[35],表明催化剂经使用部分失活后,钛物种仍主要以其四配位的形式存在.

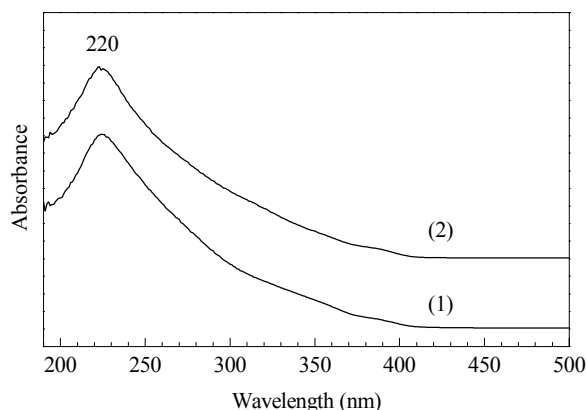


图 5 新鲜催化剂和部分失活催化剂的 UV-Vis 谱
Fig. 5. UV-Vis spectra of the fresh catalyst (1) and used catalyst (2).

2.2.4 催化剂的 TG 分析

图 6 为新鲜催化剂和部分失活催化剂的 TG 分析结果. 可以看出, 与新鲜催化剂相比, 部分失活催化剂在 240~450 °C 间的失重量相对较多. 其中失重量主要包括甲基硅中的甲基和吸附重组分的分解. 因此, 部分失活催化剂的失重量较多, 是由于在反应过程中所吸附的重组分分解引起的.

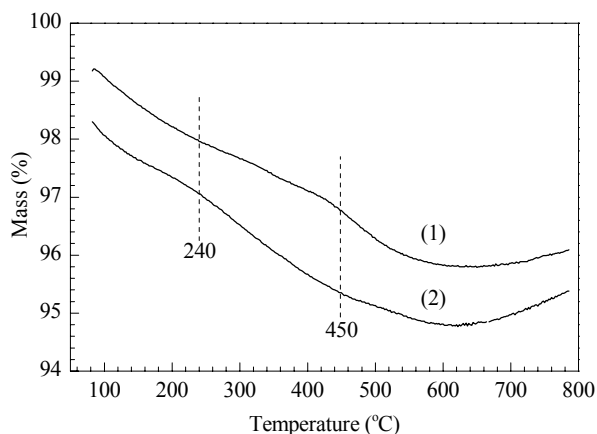


图 6 新鲜催化剂和部分失活催化剂的 TG 分析结果
Fig. 6. TG curves of the fresh catalyst (1) and used catalyst (2).

以上表征结果表明, 催化剂活性降低的主要原因是由于在反应过程中重组分吸附在催化剂表面而覆盖了活性中心所引起的, 而不是由于活性组分钛的流失或表面硅烷基团脱落造成的. 这种失活是可逆的, 可以通过低温烧炭进行再生.

3 结论

在 CHP 选择氧化丙烯制 PO 反应中, Ti/HMS 催

化剂的失活是可逆的, 可采用热异丙苯溶剂洗涤和低温烧炭进行再生. 低温烧炭再生可使催化剂活性恢复至新鲜催化剂的水平. 与新鲜催化剂相比, 部分失活催化剂的结构和表面化学组成没有发生显著变化, 催化剂失活的原因是由于在反应过程中产生的重组分吸附在催化剂表面而覆盖了活性中心所致.

参 考 文 献

- 1 Taramasso M, Perego G, Notari B. US 4 410 501. 1983
- 2 Clerici M G, Bellussi G, Romano U. *J Catal*, 1991, **129**: 159
- 3 卢冠忠, 张国斌, 刘文孝, 韩春国, 史建公. 分子催化 (Lu G Zh, Zhang G B, Liu W X, Han Ch G, Shi J G. *J Mol Catal (China)*), 1997, **11**: 191
- 4 李钢, 郭新闻, 王祥生. 燃料化学学报 (Li G, Guo X W, Wang X Sh. *J Fuel Chem Technol*), 1998, **26**: 119
- 5 高焕新, 曹静, 陆巍然, 卢文奎, 陈庆龄. 石油学报 (石油加工) (Gao H X, Cao J, Lu W R, Lu W K, Chen Q L. *Acta Petrol Sin (Petrol Process Sec)*), 2000, **16**(3): 79
- 6 Wulff H P. US 3 923 843. 1975
- 7 Blankenstein P, Crocker M, Van Der Grift J G, Van Vlaanderen J J M. US 0 166 951. 2003
- 8 山本纯, 辻纯平 (Yamamoto J, Tsuji J). CN 1 248 579. 2000
- 9 山本纯, 辻纯平 (Yamamoto J, Tsuji J). CN 1 500 004. 2004
- 10 Tanev P T, Chibwe M, Pinnavaia T J. *Nature*, 1994, **368**: 321
- 11 Li X F, Gao H X, Jin G J, Ding L, Chen L, Yang H Y, He X, Chen Q L. *Chin Chem Lett*, 2007, **18**: 591
- 12 李学峰, 高焕新, 金国杰, 丁琳, 陈璐, 杨洪云, 何欣, 陈庆龄. 催化学报 (Li X F, Gao H X, Jin G J, Ding L, Chen L, Yang H Y, He X, Chen Q L. *Chin J Catal*), 2007, **28**: 551
- 13 高焕新, 杨洪云, 金国杰 (Gao H X, Yang H Y, Jin G J). CN 101 091 921. 2007
- 14 Li X F, Gao H X, Jin G J, Chen L, Ding L, Yang H Y, Chen Q L. *J Mol Struct*, 2008, **872**: 10
- 15 金国杰, 高焕新, 杨洪云, 陈璐, 丁琳, 李学峰 (Jin G J, Gao H X, Yang H Y, Chen L, Ding L, Li X F). CN 101 307 039. 2008
- 16 金国杰, 高焕新, 杨洪云, 陈璐, 丁琳, 李学峰 (Jin G J, Gao H X, Yang H Y, Chen L, Ding L, Li X F). CN 101 279 960. 2008
- 17 金国杰, 高焕新, 陈璐, 杨洪云, 丁琳, 李学峰 (Jin G J, Gao H X, Chen L, Yang H Y, Ding L, Li X F). CN 101 348 472. 2009
- 18 薛俊利, 许锡恩. 燃料化学学报 (Xue J L, Xu X E. *J Fuel Chem Technol*), 1998, **26**: 569
- 19 陈晓晖, 何菲, 陈宪, 米镇涛, 许锡恩. 化工学报 (Chen X H, He F, Chen X, Mi Zh T, Xu X E. *J Chem Ind Eng*

- (China), 2001, **52**: 577
- 20 闫海生, 王祥生, 刘婧, 郭新闻. 石油学报 (石油加工) (Yan H Sh, Wang X Sh, Liu J, Guo X W. *Acta Petrol Sin (Petrol Process Sec)*), 2002, **18**(1): 46
- 21 刘学武, 王祥生, 郭新闻, 李钢. 石油学报 (石油加工) (Liu X W, Wang X Sh, Guo X W, Li G. *Acta Petrol Sin (Petrol Process Sec)*), 2003, **19**(6): 29
- 22 刘学武, 王祥生, 王瑞璞, 郭新闻, 李钢. 分子催化 (Liu X W, Wang X Sh, Wang R P, Guo X W, Li G. *J Mol Catal (China)*), 2003, **17**: 247
- 23 Liu X W, Wang X Sh, Guo X W, Li G, Yan H Sh. *Catal Lett*, 2004, **97**: 223
- 24 Crocco G L, Zajacek J G. US 5 741 749. 1998
- 25 Müller U, Teles J H, Wenzel A, Harder W, Rudolf P, Rehfinger A, Bassler P, Rieber N. WO 022 260. 2002
- 26 刘娜, 郭洪臣, 王祥生, 陈黎行. 现代化工 (Liu N, Guo H Ch, Wang X Sh, Chen L X. *Modern Chem Ind*), 2003, **23**(4):24
- 27 Thiele G. US 5 620 935. 1997
- 28 Catinat J P, Strebelle M. US 6 169 050. 2001
- 29 Crocker M, Derks W, Dirkzwager W, Herold R H M, Niele F G M, Wermeling R J F. WO 9 949 972. 1999
- 30 Carroll K M, Morales E, Han Y Z. US 5 916 835. 1999
- 31 辻纯平, 大前俊一 (Tsuji J, Ohmae S). CN 1 501 839. 2004
- 32 Müller C A, Maciejewski M, Mallat T, Baiker A. *J Catal*, 1999, **184**: 280
- 33 Sever R R, Alcalá R, Dumesic J A, Root T W. *Microporous Mesoporous Mater*, 2003, **66**: 53
- 34 Lin K F, Wang L F, Meng F Y, Sun Zh H, Yang Q, Cui Y M, Jiang D Zh, Xiao F Sh. *J Catal*, 2005, **235**: 423
- 35 Corma A. *Chem Rev*, 1997, **97**: 2373