

Ti-MOR 钛硅分子筛催化甲乙酮氨氧化反应性能

丁姜宏, 徐乐, 徐浩, 吴海虹, 刘月明, 吴鹏*

华东师范大学化学系, 上海市绿色化学与化工过程绿色化重点实验室, 上海 200062

摘要: 以 TiCl_4 蒸气处理深度脱铝的丝光沸石, 采用气固相同晶置换制备了含钛丝光沸石 (Ti-MOR), 并以 H_2O_2 作为氧化剂, 考察了釜式反应器中 Ti-MOR 催化甲乙酮 (MEK) 与氨的液相氨氧化反应合成甲乙酮肟 (MEKO) 的性能, 进而在连续淤浆床反应器中评价了 Ti-MOR 的稳定性和选择性. 结果表明, 在优化的反应条件下, Ti-MOR 催化剂上 MEK 连续氨氧化反应的转化率和 MEKO 选择性分别达到 95% 和 99% 以上, 优于传统的钛硅分子筛 TS-1; 同时, MEK 转化率、MEKO 选择性、催化剂耐积炭性以及稳定性等指标接近结构重排改性的 Ti-MWW 催化剂.

关键词: Ti-MOR 分子筛; Ti-MWW 分子筛; 钛硅分子筛; 液相氨氧化; 甲乙酮; 甲乙酮肟

收稿日期: 2012-08-31. 接受日期: 2012-09-21. 出版日期: 2013-01-20.

*通讯联系人. 电话/传真: (021)62232292; 电子信箱: pwu@chem.ecnu.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (20925310, U1162102); 国家科技支撑计划 (2012BAE05B02); 上海市重点学科建设 (B409).

Highly efficient synthesis of methyl ethyl ketone oxime through ammoximation over Ti-MOR catalyst

DING Jianghong, XU Le, XU Hao, WU Haihong, LIU Yueming, WU Peng*

Shanghai Key Laboratory of Green Chemistry and Chemical Processes, Department of Chemistry, East China Normal University, Shanghai 200062, China

Abstract: The liquid-phase ammoximation of methyl ethyl ketone (MEK) to methyl ethyl ketone oxime (MEKO) with ammonia and hydrogen peroxide was conducted over MOR-type titanosilicate (Ti-MOR), which was prepared from highly dealuminated mordenite and TiCl_4 vapor by a secondary method of gas-solid phase reaction. The effects of reaction parameters on this reaction were studied systematically in a bath-type reactor. Based on the optimized reaction conditions, Ti-MOR was further employed as the catalyst for the ammoximation of MEK to MEKO in a continuous slurry reactor. This catalyst exhibited good catalytic activity and excellent MEKO selectivity in comparison to TS-1. Moreover, in terms of ketone conversion, oxime selectivity, coke resistance, and lifetime, Ti-MOR possessed the same advantages as the Ti-MWW catalyst prepared by structural rearrangement.

Key words: Ti-MOR zeolite; Ti-MWW zeolite; titanosilicate; liquid-phase ammoximation; methyl ethyl ketone; methyl ethyl ketone oxime

Received 31 August 2012. Accepted 21 September 2012. Published 20 January 2013.

*Corresponding author. Tel/Fax: +86-21-62232292; E-mail: pwu@chem.ecnu.edu.cn

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (20925310, U1162102), the National Key Technology R&D Program (2012BAE05B02), and the Shanghai Leading Academic Discipline Project (B409).

1. 前言

甲乙酮肟 (MEKO) 是一种重要的精细化工产品, 它具有高效、低毒、环境污染小等优点, 广泛用于油漆抗氧化剂和防结皮剂, 以及大型火力发电厂锅炉供水的除氧剂, 替换对人体有毒的水合肼和丙

酮肟^[1]. 其传统制备过程是首先合成硫酸羟胺等羟胺衍生物, 再与甲乙酮 (MEK) 进行非催化肟化反应得到 MEKO. 中间过程繁杂且需使用大量有毒有害的反应物和中间体, 产物分离过程需使用氨中和和硫酸, 同时生成大量硫酸铵副产物. 可见, 该工艺存在原料利用率低以及环境负荷大等缺点^[2].

TS-1 钛硅分子筛的成功开发,使得基于沸石催化剂的环境友好催化氧化过程成为可能. TS-1/H₂O₂ 体系可以催化多种氧化反应,而且唯一的副产物为水,有望代替高污染低效率的传统氧化路径^[3,4]. 然而,TS-1 的合成必须以四丙基氢氧化铵等有机模板剂为结构导向剂,制备成本昂贵. 此外,在催化 MEK 氨氧化过程中,TS-1 易导致 MEKO 深度氧化生成 2-硝基丁烷副产物,降低了 MEKO 的选择性,因而限制了它的应用. 作为一种新型钛硅分子筛,Ti-MWW 在环己酮或 MEK 氨氧化过程中都表现出了优于 TS-1 的催化性能^[5-9]. 但其合成依然离不开哌啶等有机胺结构导向剂,且需酸洗等后处理,制备过程繁杂,一定程度上限制其大规模的应用.

丝光沸石 (MOR) 属于大孔径分子筛,具有一个一维的 12 元环孔道和一个 8 元环孔道,由于其结构长程有序和热稳定性优异,因而广泛用于碳氢化合物裂解、加氢异构、烷基化、重排等工艺过程^[10]. MOR 可在强碱金属存在下通过无模板法合成,但体系中必须添加大量铝源 (通常 Si/Al < 30). 大量碱金属的存在使得传统水热法制备 Ti-MOR 非常困难,因为合成凝胶中的碱金属容易导致钛以 TiO₂ 的形式沉积在分子筛表面;另外,分子筛催化剂中含有大量的碱金属使得反应过程中骨架 Ti 活性中心中毒,从而抑制其催化性能. Kraushaar 等^[11]首次报道了用 TiCl₄ 同晶取代脱铝的 ZSM-5;类似的用金属氯化物蒸汽在高温条件下同晶取代高硅分子筛被广泛应用于制备其它杂原子分子筛^[12-14]. Wu 等^[15]和张法智等^[16]以脱铝丝光沸石为母体,用 TiCl₄ 气固相同晶取代法实现了 Ti-MOR 无模板法制备,但作为活性位的 Ti 含量相对有限. 随后 Xu 等^[17]以介孔丝光沸石后补钛制备出了高 Ti 含量的丝光沸石,在苯及其同系物的羟化和环己酮的肟化反应中均表现出优异的催化性能;但采用 NaOH 造介孔,溶硅程度难以控制,使得骨架大部分被溶解,最后制备的催化剂收率相对较低. 此外,肖丽萍等^[18]以天然 MOR 为原料,钛酸丁酯为钛源,采用液固相置换反应,经多步“脱铝-补钛”的方式,实现了 Ti-MOR 的后处理合成.

本文以 MOR 为母体,先经焙烧和酸洗深度脱铝,再用 TiCl₄ 蒸气同晶取代脱铝 MOR 制备更高 Ti 含量的 Ti-MOR 催化剂,优化它在间歇式反应器中

催化 MEK 氨氧化的反应条件,再用于连续淤浆床氨氧化反应过程,研究其催化性能和稳定性等.

2. 实验部分

2.1. 催化剂的制备

将工业样品氢型丝光沸石 (Si/Al = 7.8),于 973 K 焙烧 10 h 后,在固液比 1:10 的 HNO₃ (6 mol/L) 中回流酸洗 10 h^[19,20],抽滤洗涤至中性,在 353 K 烘干后,得到深度脱铝样品 (Si/Al = 160);取其中 2 g 样品置于石英反应管,在 N₂ 气氛下于 673 K 脱水活化 2 h,然后通入 TiCl₄ 蒸气处理 4 h,最后在同温度下 N₂ 吹扫 1 h,去除分子筛粉末表面残留的 TiCl₄^[21]. 冷却至室温,用去离子水洗涤烘干,得到 Ti-MOR 催化剂,经 ICP 测的样品中 Si/Ti = 55;而 Xu 等^[17]采用相同方法制备的 Ti-MOR 的 Si/Ti = 115,造介孔后也仅为 99. 参比催化剂 TS-1 (Si/Ti = 30)^[22]和 Ti-MWW (Si/Ti = 32)^[6]参照文献方法合成.

2.2. 催化剂的表征

采用 Cu K_α 射线的 Rigaku Ultima IV 型 X 射线衍射仪测定样品的 X 射线衍射 (XRD) 谱. Si, Ti 和 Al 的含量用 Thermo IRIS Intrepid II 型电感耦合等离子体发射光谱仪测定. N₂ 吸附-脱附等温线在 BELSORP-MAX 型吸附仪上于 77 K 测定. 热重-差热 (TG-DTA) 分析采用 Mettler 公司 TGA/SDTA 851[°] 型热分析仪. ²⁹Si MAS NMR 谱图采用 VARIAN VNMRS 400WB 型核磁共振仪测试.

2.3. 催化剂的评价

MEK 氨氧化反应在间隙式反应器中进行,将 0.01~0.15 g 钛硅分子筛,10 mmol MEK,0.8~1.8 mmol H₂O₂,1.0~2.2 mmol NH₃ 和 2~10 g 溶剂 (*t*-BuOH 或 H₂O) 加入到 50 ml 烧瓶中,在 313~353 K 下磁力搅拌反应 1.5 h 后,用岛津 GC14B 型气相色谱分析反应产物,从而获得 MEK 转化率和 MEKO 选择性.

催化剂寿命考察在特制的 160 ml 三口烧瓶淤浆床反应器上完成. 反应器始终保持恒温 and 强烈搅拌,实验采用连续进料和出料的方式进行. MEK 和叔丁醇溶剂的混合液,H₂O₂ 和氨气分别采用平流泵、蠕动泵和气体质量流量计按一定比例进料,未反应的氨气以及气体产物由放空口排出,而液体产物经由砂芯过滤器出料口溢出,实现反应液与固体催化

剂的分离. 将 3.2 g 钛硅分子筛和含 85% 叔丁醇溶剂的混合浆液搅拌加热到 338 K 后, 连续通入氨气 (99.9%), 让底物溶液保持碱性状态, 然后将 H_2O_2 (30%) 和 MEK/85% 叔丁醇混合液按一定摩尔比分别同时进料, MEK 进料速度维持在 46.7 ml/h, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MEK}$ 和 NH_3/MEK 进料的摩尔比分别为 1.1 和 2.2. 经定时采样同上方法分析通过砂芯滤出的产物.

3. 结果与讨论

3.1. 催化剂的表征结果

图 1 为母体 MOR 和 Ti-MOR 的 XRD 谱. 可以看出, 脱铝以及 TiCl_4 处理后分子筛仍保持着较好的结晶度, 其晶体结构没有被破坏. 他们的 N_2 吸附-脱附等温线 (见图 8) 显示样品是典型的微孔材料, Ti-MOR 的比表面积为 $555 \text{ m}^2/\text{g}$, 高于母体的 $512 \text{ m}^2/\text{g}$. 此外, Ti-MOR 的紫外光谱和红外光谱气四配位 Ti 物种的特征峰, 表明 TiCl_4 蒸气处理有效地将钛离子以同晶取代方式插入 MOR 晶体骨架中.

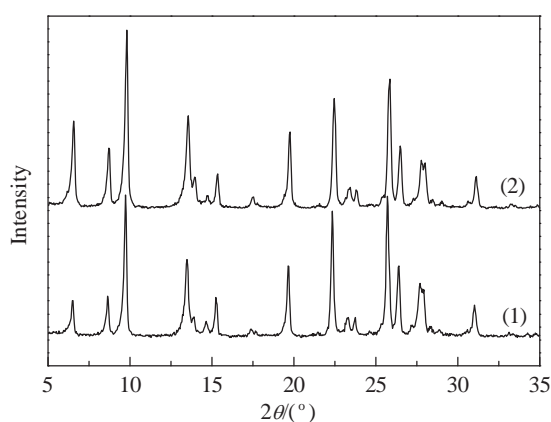


图 1 母体 MOR 和 Ti-MOR 的 XRD 谱

Fig. 1. XRD patterns of parent MOR (1) and Ti-MOR (2).

3.2. 不同钛硅分子筛催化 MEK 氨氧化性能比较

表 1 比较了不同钛硅分子筛催化 MEK 氨氧化反应的结果. 由表可见, 以水为溶剂在各自最优的反应条件下, Ti-MWW 和 Ti-MOR 上主要产物均为 MEKO (> 99%), 仅有微量的 2-硝基丁烷生成. 然而, 当催化剂用量相对较少时, Ti-MOR 上 MEK 转化率高于 Ti-MWW. 此外, TS-1 在水溶液中 MEK 转化率和 MEKO 选择性均低于叔丁醇水溶液中的, 只有当 TS-1 用量远远过量, 且以叔丁醇水溶液为溶剂的

表 1 不同钛硅分子筛催化 MEK 氨氧化反应结果的比较

Table 1 Comparison of MEK ammoxidation over various titanosilicates

Catalyst	Si/Ti ^a	Catalyst		Solvent	MEK	MEKO
		amount	(g)		conversion (%)	selectivity ^b (%)
Ti-MOR	55	0.05	0.05	H_2O	98.31	99.61
		0.10	0.10	H_2O	99.18	99.89
		0.15	0.15	H_2O	99.99	99.99
Ti-MWW	32	0.05	0.05	H_2O	31.58	99.93
		0.10	0.10	H_2O	96.22	99.99
		0.15	0.15	H_2O	99.95	99.93
TS-1 ^c	30	0.10	0.10	85% <i>t</i> -BuOH+ H_2O	75.33	89.80
		0.40	0.40	85% <i>t</i> -BuOH+ H_2O	98.45	94.49
		0.40	0.40	H_2O	79.62	71.31

Reaction conditions: MEK 10 mmol, H_2O_2 12 mmol, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (25%) 15 mmol, solvent 5 g, 338 K, 2 h. H_2O_2 was added dropwise at a constant rate over 1.5 h for TS-1 and Ti-MWW, whereas it was added once for Ti-MOR.

^aDetermined by ICP. ^bThe main byproduct was 2-nitrobutane.

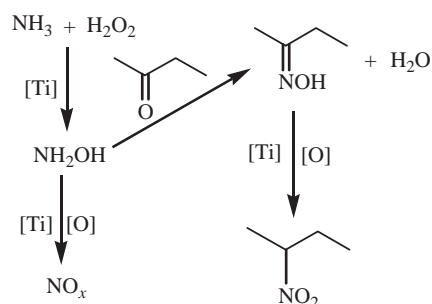
^cReaction temperature, 345 K.

MEK—methyl ethyl ketone; MEKO—methyl ethyl ketone exime.

条件下, 才能得到较高的转化率. 值得指出的是, 当以 TS-1 为催化剂时, MEKO 容易深度氧化为 2-硝基丁烷, 其生成量甚至高达 20%, 使得 MEKO 选择性相对很低, 表明 TS-1 不是 MEK 氨氧化的理想催化剂.

另外, H_2O_2 加料方式对 Ti-MWW 催化 MEK 氨氧化性能的影响很大. 当 H_2O_2 缓慢加入时, MEK 转化率和 MEKO 选择性均高于 99%; 若 H_2O_2 一次性加入时, MEK 转化率仅为 87%^[8]. 然而, H_2O_2 滴加方式对 Ti-MOR 催化性能的影响不大. 当 H_2O_2 一次性加入时, MEK 转化率和 MEKO 选择性均可达 99% 以上.

结合以往环己酮和丁酮氨氧化过程的研究^[7,9,15,23,24], 图式 1 给出了 Ti-MOR 催化氨氧化生成 MEKO 的反应路径. 可以看出, 在骨架 Ti 活性中心催化作用下, H_2O_2 氧化 NH_3 生成羟胺, 羟胺扩散出分子筛孔道与 MEK 反应生成 MEKO. 然而, Ti 活性中心不仅可以原位生成羟胺, 也可以进一步将羟胺催化氧化成氮氧化物, 导致 H_2O_2 氧化 NH_3 的无效分解^[8]. 由于 MEKO 为线性分子, 可以扩散进入孔道, 抵达 Ti 活性中心, 被 H_2O_2 深度氧化生成 2-硝基丁烷. 尤其在孔径较小的 MFI 结构 TS-1 上, MEKO 在十元氧环孔道中停留时间较长, 容易生成



图式 1 Ti-MOR/H₂O₂体系催化MEK氨氧化反应路径

Scheme 1. Reaction pathways in MEK ammoximation catalyzed by Ti-MOR/H₂O₂ system.

大量的 2-硝基丁烷副产物。

3.3. Ti-MOR 催化 MEK 氨氧化间歇式反应的影响因素

3.3.1. 反应温度和时间的影响

图 2(a) 为间歇式 MEK 氨氧化反应中, 反应温度对 MEK 氨氧化反应性能的影响。由图可见, 在所考察温度范围内, 反应 2 h 时, MEKO 选择性均维持在 99% 以上, 而 MEK 转化率随着反应温度的升高而先升后降, 至 338 K 时达最大 (99.8%); 温度升至 353 K 时, MEK 转化率降为 94%。这可能是因为高温使得 NH₃ 和 H₂O₂ 气化和分解所致。同时, 大部分 MEK 处于回流或蒸气状态, 难以与体系生成的羟胺

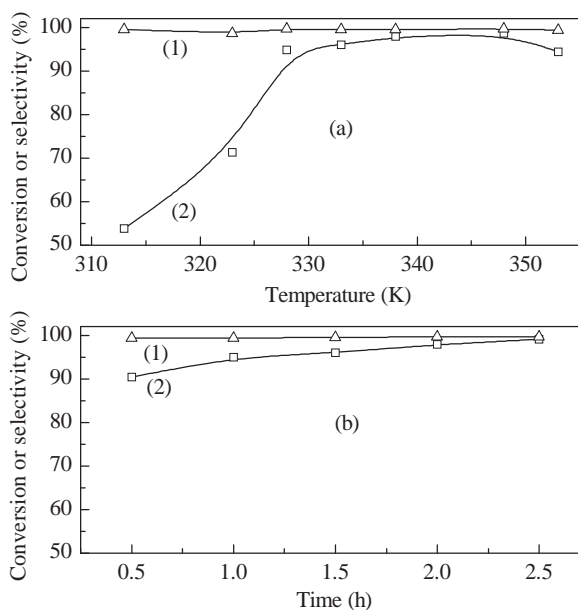


图 2 反应温度和时间对 Ti-MOR 催化 MEK 氨氧化反应的影响

Fig. 2. Effect of reaction temperature (a) and time (b) on MEK ammoximation over Ti-MOR. (1) MEKO selectivity; (2) MEK conversion. Other reaction conditions are the same as in Table 1.

接触而反应, 致使羟胺被 H₂O₂ 分解成氮氧化物、亚硝酸或者硝酸等。此外, 高温也导致 MEKO 水解成 MEK。可见, MEK 氨氧化反应的最优温度为 338 K。

图 2(b) 为 MEK 氨氧化反应中 MEK 转化率和 MEKO 选择性随反应时间的变化。在所考察的反应时间内, MEKO 选择性一直保持不变, 而 MEK 转化率在反应 0.5 h 时就达 90% 以上, 表明 Ti-MOR 是 MEK 氨氧化的有效催化剂; 至 1.5 h 时 MEK 转化率升至 95%; 进一步延长则变化不大。

3.3.2. 溶剂的影响

钛硅分子筛催化剂上酮类氨氧化反应往往显示明显的溶剂效应。Ti-MWW 在以水为溶剂时可以达到较高的活性, 而 TS-1 必须在 H₂O 和 *t*-BuOH 的混合溶液中才能得到较好的反应效果^[25]。如图 3 所示, 当 Ti-MOR 催化间歇式 MEK 氨氧化反应时, 在 H₂O 或 *t*-BuOH 中 MEKO 产率均较高, 其中水作溶剂的活性略高于 *t*-BuOH 和 *t*-BuOH 水溶液, 表明溶剂对 Ti-MOR 活性的影响并不大。这可能与溶剂极性、钛硅分子筛晶体表面的亲疏水性、反应物和产物的溶解度有关^[26]。

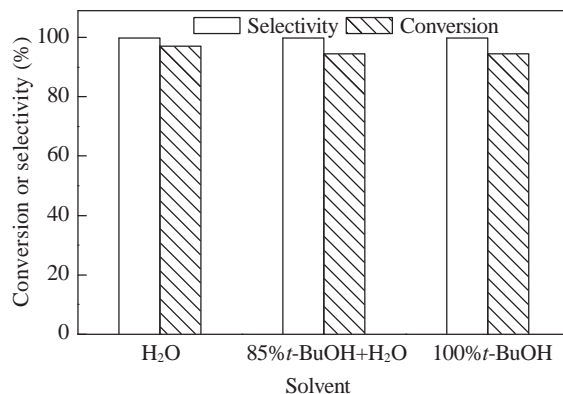


图 3 溶剂对 Ti-MOR 催化 MEK 氨氧化反应的影响

Fig. 3. Effect of solvent on MEK ammoximation over Ti-MOR. Other reaction conditions are the same as in Table 1.

3.3.3. NH₃/MEK 和 H₂O₂/MEK 摩尔比的影响

理论上, Ti-MOR 催化间歇式 MEK 氨氧化反应需要等摩尔的 NH₃ 和 H₂O₂。由图 4(a) 可见, 若 NH₃/MEK 摩尔比为 1.0 时, MEK 转化率仅为 71.71%; 当 NH₃/MEK 摩尔比为 1.6 时, MEK 转化率和 MEKO 选择性均约为 99%。由于 NH₃ 有可能气化和分解^[5,27], 所以氨氧化反应需要氨过量。但继续增大 NH₃/MEK 摩尔比, MEK 转化率逐渐降低。

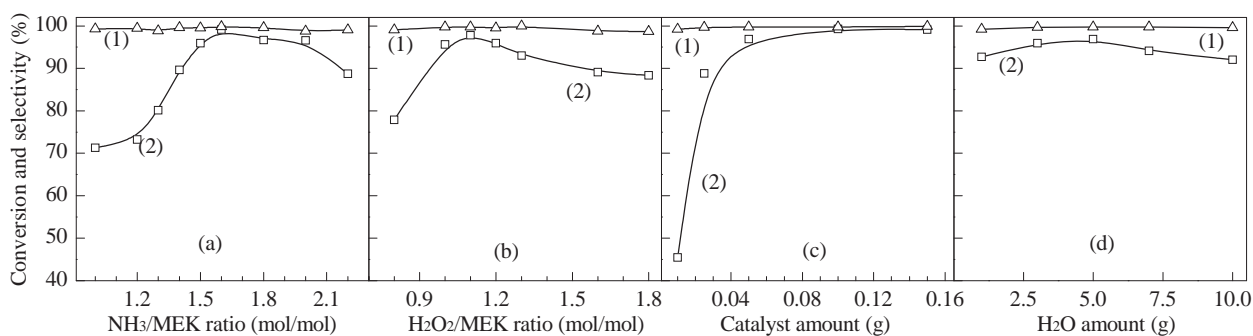


图 4 反应条件对 Ti-MOR 催化 MEK 氨氧化反应性能的影响

Fig. 4. Effect of reaction parameters on MEK ammoxidation over Ti-MOR. (a) NH_3/MEK ratio; (b) $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MEK}$ ratio; (c) Catalyst amount; (d) Water amount. (1) MEKO selectivity; (2) MEK conversion. Other reaction conditions are the same as in Table 1.

这可能是因为过量的 NH_3 使得溶液碱性过强, 容易造成催化剂出现溶硅现象。

图 4(b) 为 Ti-MOR 催化 MEK 氨氧化反应时, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MEK}$ 摩尔比对 MEK 转化率和 MEKO 选择性的影响。由图可见, 随着 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MEK}$ 摩尔比的增加, MEK 转化率逐渐增加, 在 1.1~1.4 时, MEK 转化率变化不大; 进一步增大 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MEK}$ 摩尔比, MEK 转化率降低, 且 MEKO 选择性也略有降低。这是由于过量反应的 H_2O_2 加速了 MEKO 的水解及 MEKO 的深度氧化^[28]。由图 4(a) 和 (b) 可知, MEKO 的选择性一直维持 99% 以上, 表明 NH_3 和 H_2O_2 浓度对 Ti-MOR 催化剂上 MEK 氨氧化反应选择性的影响不大。

3.3.4. 催化剂用量的影响

图 4(c) 为 Ti-MOR 催化剂用量对 MEK 氨氧化性能的影响。由图可见, MEK 转化率和 MEKO 选择性随催化剂用量的增加而增加, 至 0.1 g 时二者均达 99%。在相同催化剂用量 (0.1 g) 的前提下, Ti-MWW 和 TS-1 催化 MEK 氨氧化性能低于 Ti-MOR (见表 1), 表明 Ti-MOR 对 MEK 氨氧化反应具有更优异的催化性能。

3.3.5. 水用量的影响

图 4(d) 为溶剂水的用量对 Ti-MOR 催化 MEK 氨氧化反应性能的影响。可以看出, 水用量过少时, 体系中各反应物浓度均很高, 短时间内生成高浓度的羟胺, 因未能及时与乙酰氨反应而发生被水解或被氧化等副反应, 使得活性降低; 而水用量过多则会稀释反应物, 使得彼此碰撞概率降低, 进而使得 MEK 转化率降低。

3.4. Ti-MOR 催化 MEK 氨氧化淤浆床连续反应

的影响因素

根据以上间歇式反应结果, Ti-MOR 是 MEK 氨氧化较为理想的催化剂。因此, 我们用淤浆床反应器考察了 Ti-MOR 在 MEK 氨氧化连续反应中的寿命。研究表明, 在以钛硅分子筛为催化剂的反应体系中, 溶剂种类和含量对反应性能影响很大: 在水体系中, 虽然可以获得高的活性, 但由于氨的溶解度较大, 导致分子筛溶硅严重; 如果降低体系中 H_2O 含量, 增加叔丁醇用量, 有利于抑制钛硅分子筛骨架的溶解和坍塌, 但使得反应活性降低^[8]。

赵松等^[29]发现以 50% 叔丁醇的水溶液为溶剂时, 淤浆床连续反应 Ti-MWW 催化剂寿命约为 100 h。由于 Ti-MWW 具有较高的亲水性, 将已经形成三维晶体结构的 Ti-MWW 用哌啶处理, 对其进行结构可逆重排, 从而有效增加其疏水性和催化活性^[30]。将这一结构改性技术应用到 Ti-MWW 连续催化 MEK 氨氧化反应中, 发现在 80% 叔丁醇的水溶液作为溶剂中, 结构重排改性后的 Ti-MWW 不仅提高了 MEK 转化率和 MEKO 选择性, 而且使催化剂寿命由原来的约 100 h 延长到 320 h^[29]。

图 5 为 Ti-MOR 在 85% *t*-BuOH 溶液中, MEK 转化率和 MEKO 选择性随反应时间的变化。由图可见, 在整个反应期间内, MEKO 选择性始终维持 99% 以上; 而 MEK 转化率在反应初期基本保持在 95%, 至 290 h 后开始下降。该结果接近和达到以前报道的必须经复杂步骤进行结构改性的 Ti-MWW 催化剂。

3.5. 失活 Ti-MOR 催化剂的表征结果

将连续反应失活后催化剂在空气中 823 K 焙烧 6 h, 去除积炭和残留的有机物, 然后进行 XRD 表征

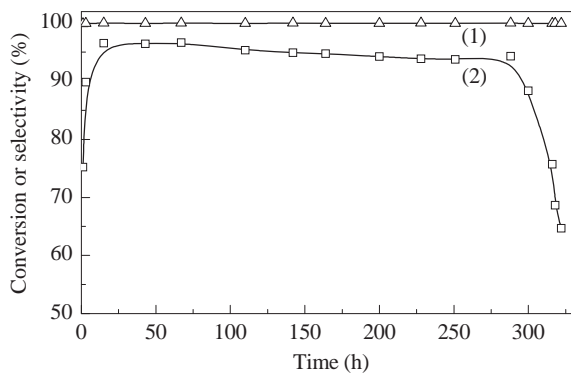


图 5 Ti-MOR 在催化 MEK 氨氧化中的寿命

Fig. 5. The lifetime of Ti-MOR in the ammoxidation of MEK in a continuous slurry reactor. (1) MEKO selectivity; (2) MEK conversion. Reaction conditions: Ti-MOR 3.2 g, MEK:H₂O₂:NH₃=1:1.1:2.2 (molar ratio), MEK feeding rate 0.21 mol/h, 338 K, solvent 85% *t*-BuOH+H₂O.

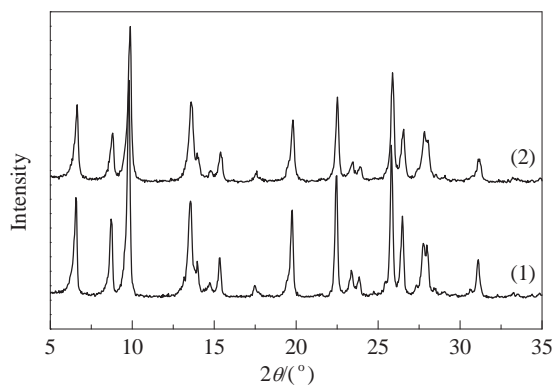


图 6 新鲜和失活的 Ti-MOR 样品的 XRD 谱

Fig. 6. XRD patterns of Ti-MOR (1) and deactivated Ti-MOR (2).

(图 6). 可以看出, 与新鲜的 Ti-MOR 相比, 失活催化剂仍维持 MOR 结构, 但结晶度略有降低.

图 7 为失活 Ti-MOR 催化剂的 TG-DTG 曲线. 由图可见, 在 773 K 前失重仅为 3.09%, 主要来自低沸点的有机物和物理吸附的水; 773 K 后, 失重为 12.54%, 可能是导致催化剂失活的重组分和积碳. 随着反应的进行, 生成的副产物沉积在分子筛表面上, 聚合成大分子重组分, 从而覆盖分子筛的活性中心, 堵塞分子筛孔道, 使体系中的反应物不能接近活性中心, 致使催化剂失活.

由 ICP 分析测得反应前 Ti-MOR 中 Si 含量为 15.49 mmol/g, 而失活后降至 15.23 mmol/g, 表明催化剂骨架硅的流失. 如图 8 所示, 失活后 Ti-MOR 的比表面积降至 482 m²/g, 表明反应过程中分子筛

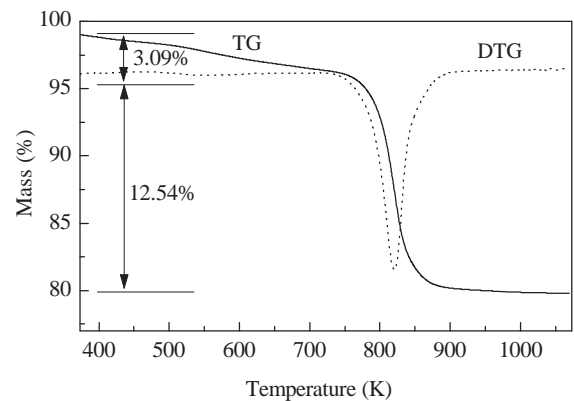


图 7 Ti-MOR 连续反应失活后的 TG-DTG 曲线

Fig. 7. TG-DTG curves of Ti-MOR after being used in continuous ammoxidation.

骨架出现了溶解现象. 由脱附曲线计算出的孔径分布在 20~60 nm 明显增多, 表明晶间空隙增大, 也进一步证实了以上推论.

图 9 为新鲜和失活后 Ti-MOR 的 ²⁹Si MAS NMR 谱. 可以看出, 失活催化剂上 Si(OSi)₃OH

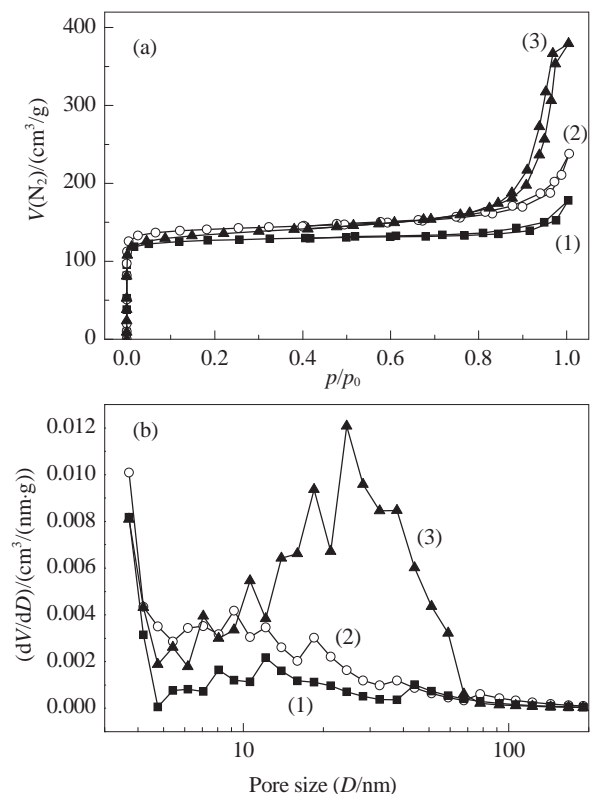


图 8 母体 MOR, 新鲜以及失活后的 Ti-MOR 的 N₂ 吸附-脱附等温线和孔径分布图

Fig. 8. N₂ adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distributions (b) of parent-MOR (1), fresh Ti-MOR (2), and deactivated Ti-MOR (3).

(Q^3)^[31]基团峰 ($\delta = -103$) 的共振显著增强, 表明在连续反应后, 催化剂骨架硅被溶解, 形成了大量羟基巢. 由于反应体系因氨的存在而呈碱性, 促使钛硅分子筛骨架 Si 的缓慢流失, 从而导致 Ti-O-Si 键的部分断裂, 使得骨架 Ti 变成与骨架部分连接的六配位的形式, 而脱落的 Ti 在碱性介质中几乎不溶解, 它以六配位的形式聚合在分子筛表面而形成无催化活性的 TiO_2 , 从而导致催化剂的失活.

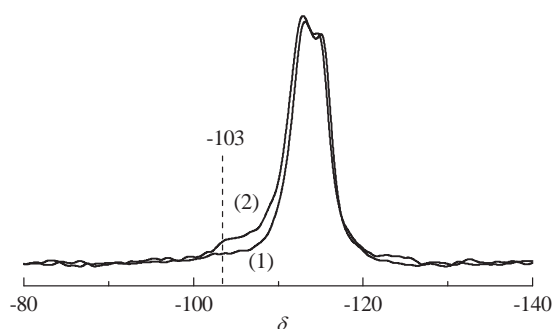


图9 新鲜以及失活后的 Ti-MOR 的 ^{29}Si MAS NMR 谱
Fig. 9. ^{29}Si MAS NMR spectra of fresh Ti-MOR (1) and deactivated Ti-MOR (2).

综上所述, 与 TS-1 和 Ti-MWW 的催化剂类似, Ti-MOR 在 MEK 氨氧化淤浆床的连续反应中失活的主要原因是积炭和溶硅.

4. 结论

将 Ti-MOR 催化剂用于 MEK 的氨氧化反应中. 在间歇式 MEK 氨氧化反应中, 与 Ti-MWW 催化剂不同, 一次性加入 H_2O_2 就可达到理想的催化性能; 在优化的反应条件下, Ti-MOR 催化连续氨氧化反应时, MEK 转化率和 MEKO 选择性分别在 95% 和 99% 以上. 相对于 TS-1, Ti-MOR 有效地抑制 2-硝

基丁烷生成, 几乎没有副产物生成. Ti-MOR 性能高于传统的 TS-1 钛硅分子筛, 接近结构改性的 Ti-MWW 催化剂, 它可运行 290 h; 随后的失活仍是积炭和溶硅所致.

参 考 文 献

- 1 Clerici M G, Bellussi G, Romano U. *J Catal*, 1991, 129: 159
- 2 朱凌皓. 化工设计 (Zhu L H. *Chem Eng Design*), 1994, (4): 17
- 3 Bellussi G, Rigguto M S. *Stud Surf Sci Catal*, 2001, 137: 911
- 4 Ratnasamy P, Srinivas D, Knözinger H. *Adv Catal*, 2004, 48: 1
- 5 Leonowicz M E, Lawton J A, Lawton S L, Rubin M K. *Science*, 1994, 264: 1910
- 6 Wu P, Tatsumi T, Komatsu T, Yashima T. *J Phys Chem B*, 2001, 105: 2897
- 7 Song F, Liu Y M, Wu H H, He M Y, Wu P, Tatsumi T. *J Catal*, 2006, 237: 359
- 8 Song F, Liu Y M, Wang L L, Zhang H J, He M Y, Wu P. *Appl Catal A*, 2007, 327: 22
- 9 宋芬, 刘月明, 汪玲玲, 张海娇, 吴海虹, 吴鹏, 何鸣元. 催化学报 (Song F, Liu Y M, Wang L L, Zhang H J, Wu H H, Wu P, He M Y. *Chin J Catal*), 2006, 27: 562
- 10 Oumi Y, Kanai T, Lu B W, Sano T. *Microporous Mesoporous Mater*, 2007, 101: 127
- 11 Kraushaar B, van Hooff J H C. *Catal Lett*, 1988, 1: 81
- 12 Wu P, Nakano T, Komatsu T, Yashima T. *Stud Surf Sci Catal*, 1994, 90: 295
- 13 Wu P, Komatsu T, Yashima T. *J Phys Chem*, 1995, 99: 10923
- 14 Wu P, Komatsu T, Yashima T. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1996, 92: 861
- 15 Wu P, Komatsu T, Yashima T. *J Catal*, 1997, 168: 400
- 16 张法智, 郭新闻, 王祥生, 刘松. 分子催化 (Zhang F Zh, Guo X W, Wang X Sh, Liu S. *J Mol Catal (China)*), 1999, 13: 461
- 17 Xu H, Zhang Y T, Wu H H, Liu Y M, Li X H, Jiang J G, He M Y, Wu P. *J Catal*, 2011, 281: 263

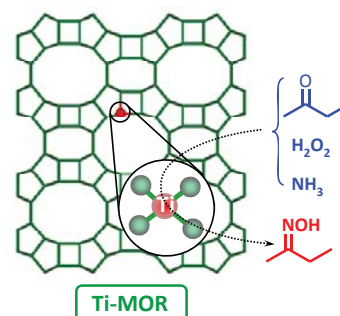
Graphical Abstract

Chin. J. Catal., 2013, 34: 243–250 doi: 10.3724/SPJ.1088.2013.20860

Highly efficient synthesis of methyl ethyl ketone oxime through ammoximation over Ti-MOR catalyst

DING Jianghong, XU Le, XU Hao, WU Haihong, LIU Yueming, WU Peng*
East China Normal University

Ti-MOR serves as a highly active, selective, and stable catalyst for the liquid-phase ammoximation of methyl ethyl ketone with ammonia and hydrogen peroxide to corresponding oxime in a continuous slurry reactor, showing 95% ketone conversion and 99% oxime selectivity.



- 18 肖丽萍, 杨靖, 周慧, 陈春雨, 孙世焯, 楼辉, 郑小明. 催化学报 (Xiao L P, Yang J, Zhou H, Chen Ch Y, Sun Sh Y, Lou H, Zheng X M. *Chin J Catal*), 2012, 33:199
- 19 Giudici R, Kouwenhoven H W, Prins R. *Appl Catal A*, 2000, **203**: 101
- 20 Moreno S, Poncelet G. *Microporous Mater*, 1997, **12**: 197
- 21 Wu P, Komastu T, Yashima T. *J Phys Chem*, 1996, **100**: 10316
- 22 Taramasso M, Perego G, Notari B. US 4 410 501. 1983
- 23 Lawton S L, Leonowicz M E, Partridge R.D, Chu P, Rubin M K. *Microporous Mesoporous Mater*, 1998, **23**: 109
- 24 Zhao S, Xie W, Yang J X, Liu Y M, Zhang Y T, Xu B L, Jiang J G, He M Y, Wu P. *Appl Catal A*, 2011, **394**: 1
- 25 夏丽贞, 李鹏, 郭新闻, 王祥生, 徐书群. 石油学报 (Xia L Zh, Li P, Guo X W, Wang X Sh, Xu Sh Q. *Acta Petrol Sin*), 2006, **22**(4): 72
- 26 Fan W B, Wu P, Namba S, Tatsumi T. *J Catal*, 2006, **243**: 183
- 27 Oikawa M, Fukao M. US 7 067 699. 2006
- 28 杨俊霞, 姚明恺, 赵松, 刘月明, 吴鹏, 何鸣元. 催化学报 (Yang J X, Yao M K, Zhao S, Liu Y M, Wu P, He M Y. *Chin J Catal*), 2010, **31**:95
- 29 赵松, 谢伟, 刘月明, 吴鹏. 催化学报 (Zhao S, Xie W, Liu Y M, Wu P. *Chin J Catal*), 2011, **32**: 179
- 30 Wang L L, Liu Y M, Xie W, Wu H H, Li X H, He M Y, Wu P. *J Phys Chem C*, 2008, **112**: 6132
- 31 Wu P, Nuntasri D, Ruan J, Liu Y M, He M Y, Fan W B, Terasaki O, Tatsumi T. *J Phys Chem B*, 2004, **108**: 1912

第二届国际生物质催化炼制大会(CatBior 2013)第一轮通知

时间: 2013年9月22~25日 地点: 辽宁省大连市

承办单位: 中国科学院大连化学物理研究所

一、会议介绍

国际生物质催化炼制大会 (International Congress on Catalysis for Biorefineries) 是在生物质催化转化技术蓬勃发展形势下产生的国际性学术会议, 每两年召开一次, 由各大洲轮流主办. 首届会议于 2011 年在西班牙召开, 第二届国际生物质催化炼制大会 (2nd International Congress on Catalysis for Biorefineries, <http://catbior2013.dicp.ac.cn>) 将于 2013 年 9 月 22~25 日在大连召开, 由中科院大连化学物理研究所承办.

本次大会旨在为全球生物质催化转化专家提供高水平的学术交流平台, 展示生物质清洁高效催化转化技术的最新进展, 并为来自世界各国的生物质转化工业界人士提供一个与学界交流的契机, 从而推动生物质能源产业可持续发展.

二、会议主题及征稿范围

本次大会主题是生物质催化转化过程的基础和应用问题研究, 征稿范围包括以下几个议题:

1. 纤维素、半纤维素、木质素及全生物质催化转化;
2. 碳水化合物及糖衍生物催化转化;
3. 油脂、微藻、脂肪及相关副产品的催化炼制;
4. 生物质热转化及生物油精制;
5. 其它生物质催化转化过程.

三、投稿要求及日期

大会组委会热诚欢迎从事生物质转化研究与技术开发的专家、同行及在读研究生积极投稿并莅临本届盛会, 亦欢迎对生物质转化有兴趣的企业参会或赞助. 会议采用在线投稿方式, 关于详细论文摘要的格式要求, 请登录会议网站查看: <http://catbior2013.dicp.ac.cn/dct/page/65558>.

征稿截止日期为 2013 年 4 月 1 日, 通过评审的会议论文将在《催化学报》及《Catalysis Today》上分别以专刊的形式发表.

更多会议详情, 参见网站: <http://catbior2013.dicp.ac.cn>

四、会议承办单位及联系人

大会组委会主席: 张涛
中国科学院大连化学物理研究所
地址: 辽宁省大连市中山路 457 号
邮编: 116023
E-mail: taozhang@dicp.ac.cn
<http://catbior2013.dicp.ac.cn>

大会组委会副主席: 王爱琴
中国科学院大连化学物理研究所
地址: 辽宁省大连市中山路 457 号
邮编: 116023
电话: 0411-84379348
传真: 0411-84375940
E-mail: aqwang@dicp.ac.cn

大会组委会秘书: 李昌志 李宁
中国科学院大连化学物理研究所
地址: 辽宁省大连市中山路 457 号
邮编: 116023
电话: 0411-84379738
传真: 0411-84375940
E-mail: catbior2013@dicp.ac.cn

(第二届国际生物质催化炼制大会组委会)