

含 Ti 的 HMS 介孔材料催化剂及其对 丙烯环氧化催化性能的研究

丁琳, 全国杰, 高焕新, 黄政, 康陈军

(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: 分别用水热合成法和气相四氯化钛(TiCl_4)接枝法制备了 Ti-HMS 和 Ti/HMS 催化剂. 表征结果表明, 经过气相 TiCl_4 接枝后的样品依然保持 HMS (Hexagonal Mesoporous Silica, 缩写为 HMS) 介孔材料特征, 钛(Ti)物种主要以四配位的活性形式存在. 经过甲基接枝处理的催化材料, 增加了表面的疏水性. 丙烯环氧化反应结果表明, SN-Ti/HMS 具有更高的催化性能. 在 2 500 h 的稳定试验中, 过氧化氢异丙苯(CHP)转化率大于 99.0%, 环氧丙烷(PO)选择性大于 96.0%. 研究和优化了环氧化反应工艺条件. 采用浓度为 30% 的 CHP 为原料, CHP 重量空速为 1.0 h^{-1} , 床层温度为 $100 \text{ }^\circ\text{C}$, 反应压力为 3.0 MPa .

关键词: 介孔分子筛; HMS; 硅烷化; 丙烯环氧化

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

目前的环氧丙烷生产技术主要包括氯醇法和共氧化法, 氯醇法由于对设备腐蚀性强, “三废”排放量大, 制约了其发展^[1]. 共氧化法包括异丁烷共氧化法和乙苯共氧化法两种联产工艺, 共氧化法路线的缺点是投资费用高、联产品多, 使其发展受到制约^[2]. 过氧化氢直接氧化法生产环氧丙烷(HPPO)法工艺清洁环保, 反应温和, 但是, 由于 H_2O_2 和催化剂价格昂贵等因素严重制约了该技术的商业化进程^[3]. 鉴于上述工艺各自的缺陷, 共氧化法中的过氧化氢异丙苯法制备环氧丙烷技术(CHP法)由于同时兼有环保和无联产物的双重优点则显示了较好的市场前景^[4-5]. 日本住友化学公司开发了 CHP 法制环氧丙烷工艺技术, 在含钛的催化剂的作用下, 过氧化氢异丙苯(CHP)与丙烯反应生成环氧丙烷. 该技术已于 2003 年在日本千叶投产运行. 在国内, 中国石化上海石油化工研究院开发成功 CHP 法制环氧丙烷催化剂, 并且于 2012 年 5 月完成了中试研究.

介孔材料在大分子参与的环氧化反应中具有广泛的应用和明显的大孔优势. 但是, 典型的 MCM-41 和 SBA-15 的合成需要昂贵的模板剂和复杂的处理过程, 与实现工业化尚有较大距离. HMS(Hexa-

gonal Mesoporous Silica, 缩写为 HMS)具有典型六方孔道结构, 合成条件温和, 模板剂价廉并且可以回收利用, 热稳定性良好, 因此, 是一种具有潜在应用价值的介孔材料^[6-7].

我们拟用 TiCl_4 接枝法合成含 Ti 的 HMS 催化剂, 系统研究制备条件对催化剂的结构和丙烯环氧化性能的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

1.1.1 介孔纯硅 HMS 分子筛的合成 (1)介孔纯硅 HMS 的制备^[8]具体过程如下: 将 63 g 的去离子水、32.2 g 的无水乙醇和 7.23 g 的正十六胺混合, $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 加热, 经过磁力搅拌, 溶解, 得到溶液 A; 将 20.83 g 的正硅酸四乙酯缓慢的加入到溶液 A 中, 磁力搅拌 18 h, 过滤, 洗涤, $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 24 h, 在空气环境中 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 10 h, 得到介孔纯硅 HMS 分子筛.

(2)水热合成法制备 Ti-HMS(对比). 将 7.23 g 正十六胺加入到 32.2 g 无水乙醇和 63 g 去离子水的混合溶剂中搅拌至溶解, 然后将 20.83 g 正硅酸四乙酯和 1.7 g 钛酸四丁酯同时加入到上述正十六

胺溶液中, 搅拌 2 h 后, 陈化 24 h. 过滤并用蒸馏水洗涤, 然后 120 °C 干燥备用.

1.1.2 载体成型 按照一定比例将 HMS 原粉、田菁粉等加入到捏合机中充分搅拌混合 1 h, 然后将适量 40% 硅溶胶和水加入到上述混合物中, 搅拌捏合 30 min 后, 挤条成型为条状载体, 适合于固定床反应器. 成型后的产品在 120 °C 干燥后, 550 °C 焙烧 6 h, 即得成型 HMS 载体材料, Si-HMS 分子筛. 其中焙烧后成型产品中 HMS 含量为 90% (折合成 SiO₂). 水热合成法制备的 Ti-HMS 的成型采用相同的方法.

1.1.3 气相 TiCl₄ 接枝法制备 Ti/HMS 将 80 g 上述制备的成型 Si-HMS 载体放置在石英管式反应器中, 在氮气环境下, 通入饱和四氯化钛蒸汽, 用热电偶指示反应管中载体床层的温度. 随着四氯化钛蒸汽的通入, 床层温度不断升高, 当床层温度达到 250 °C 时, 停止通入四氯化钛蒸汽, 用干燥的空气吹扫床层中残余的四氯化钛, 载钛步骤完成, 样品记为 Ti/HMS.

1.1.4 含 Ti 的 HMS 分子筛的甲基接枝改性 将上述制备的 80 g Ti/HMS 样品盛放于内径为 20 mm 的石英管式反应器中, 由带有程序升温装置的管式电炉加热. 在 250 °C 氮气环境中, 干燥预处理 2 h, 再通入六甲基硅氮烷处理 2.5 h, 得到样品 SN-Ti/HMS. 水热合成法制备的 Ti-HMS 的甲基接枝改性采用相同的方法得到 SN-Ti-HMS.

1.2 催化剂的表征

XRD 测试是在日本岛津公司 XRD-6000 型 X 射线粉末衍射仪上分析^[9]. 低温 N₂ 吸附脱附实验是在 Mirometrics ASAP 2010 型吸附仪上分析. 扫描电镜 (SEM) 则是在 JSM-6360LV 电镜上分析. 透射电镜 (TEM) 则是采用日本生产的 JEDL JEM2000cx 型 TEM 仪器进行样品形貌观察. 傅立叶变换红外光谱在 NICOLET-IMPACT 400 FTIR 型光谱仪上进行分析. 固体硅核磁 ²⁹Si CP/MAS NMR 测试是在 Bruker MSL-400WB 型核磁共振仪上分析. 通过固体硅核磁的分析也可以直接表征确认介孔材料表面引入的有机基团.

1.3 催化剂的评价方法

在固定床反应器中进行, 反应器的直径为 10 mm, 催化剂装填量为 10 g, 粒径为 0.9 ~ 0.45 mm, 反应压力为 3.0 MPa, 反应器入口温度为 80 °C, CHP 重量空速为 2.0 h⁻¹, CHP 浓度为 40%, 丙烯

和 CHP 的摩尔比为 10.

1.4 分析方法和计算方法

国家标准的碘量法为 CHP 含量的测定方法.

对于间歇式的丙烯环氧化反应的产物环氧丙烷 (简称为 PO, 下同) 的含量采用安捷伦气相色谱仪 6820 分析, 色谱柱为 HP-1 毛细管柱, 检测器为 FID 火焰检测器. 采用外标法进行定量计算. 结果以 PO 的收率衡量, 定义如下:

$$\text{Yield} (\%) = n_{PO} / n_{CHP0} \times 100\%$$

其中, n_{PO} 代表生成 PO 量, n_{CHP0} 表示 CHP 的初始量, 单位均以摩尔含量 (mol) 计.

CHP 转化率的计算公式:

$$\text{Conv}_{CHP} = (1 - W_{CHP} / W_{CHP(0)}) \times 100\%$$

其中 Conv_{CHP} 表示 CHP 的转化率, W_{CHP} 表示反应液中 CHP 的重量百分含量, $W_{CHP(0)}$ 表示进料中 CHP 的重量百分含量.

环氧丙烷选择性计算公式:

$$\text{Sel}_{PO} (\%) = 100 \times \frac{152 \times W_{PO}}{W_{CHP(0)} \times \text{Conv}_{CHP} \times 58}$$

其中 W_{PO} 表示反应液中 PO 的重量百分含量, $W_{CHP(0)}$ 表示进料中 CHP 的重量百分含量.

2 结果与讨论

2.1 含钛 HMS 催化剂的反应性能研究

表 1 给出了通过水热合成法和气相 TiCl₄ 接枝法制备的含钛 HMS 催化过氧化氢异丙苯 (CHP) 制备环氧丙烷 (PO) 的反应结果. 水热合成法制备的 Ti-HMS 及其甲基接枝的 SN-Ti-HMS 为催化剂. CHP 的转化率分别为 52.3% 和 78.8%, PO 的选择性分别为 94.2% 和 95.5%. 气相 TiCl₄ 接枝法制备的 Ti/HMS 及其甲基接枝的 SN-Ti/HMS 为催化剂, CHP 的转化率分别为 62.9% 和 98.2%, PO 的选择

表 1 催化环氧化性能评价结果

Table 1 Catalytic performance in propylene epoxidation with CHP oxidant

Samples	Conversion of CHP / %	Selectivity to PO / %
Ti-HMS	52.3	94.2
SN-Ti-HMS	78.8	95.5
Ti/HMS	62.9	94.7
SN-Ti/HMS	98.2	96.2

性依次为94.7%和96.2%。显然,甲基接枝硅烷化处理后的催化剂活性和选择性更高。

水热合成法制备的Ti-HMS催化剂比气相TiCl₄接枝法制备的Ti/HMS催化剂的活性低。这可能是由于前者所含的钛被部分包裹在孔壁内,而后者所含的钛则全部分布在表面而产生较多活性位的缘故。无论Ti-HMS还是Ti/HMS,甲基接枝硅烷化后其催化活性都得到了很大程度的提高,这是因为表面的硅羟基与三甲基硅基发生缩合反应而生成Si-O-Si(CH₃)₃,从而增加了催化剂的表面疏水性。

2.2 催化剂表征研究

2.2.1 XRD 表征 图1和图2分别给出了水热合成法制备的Ti-HMS催化剂和气相TiCl₄接枝法制备的Ti/HMS催化剂及其甲基接枝样品的小角XRD图谱。从图中结果可以看出,所有样品在 $2\theta = 1^\circ \sim 2^\circ$ 附近都出现一个较强的衍射峰,在更高角度则没有衍射峰出现,这是介孔材料的典型衍射特征(100晶面)。另外,所有甲基接枝样品的100晶面衍射峰 2θ 角度比甲基接枝前稍有增加,这说明甲基接枝硅烷化改性导致晶胞参数减小,但100晶面衍射峰仍清晰可见,这表明经气相TiCl₄接枝和甲基接枝处理后,其介孔材料特征没有受到根本性影响,仍保持典型的六方介孔材料特征^[9]。

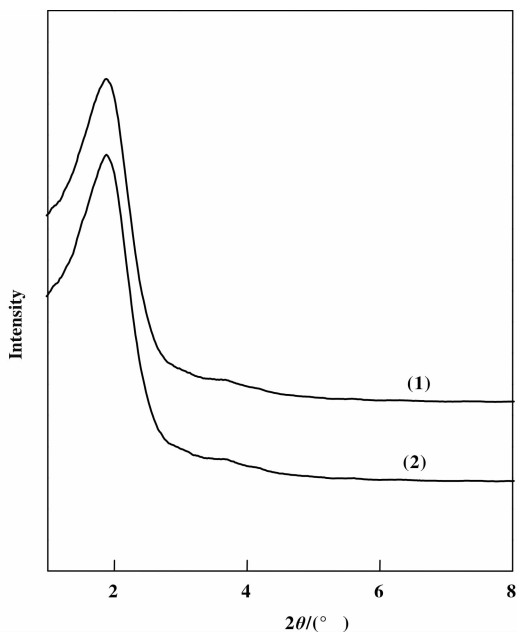


图1 Ti-HMS样品(1)和SN-Ti-HMS样品(2)的XRD谱图

Fig. 1 XRD patterns of Ti-HMS (1) and SN-Ti-HMS (2) samples

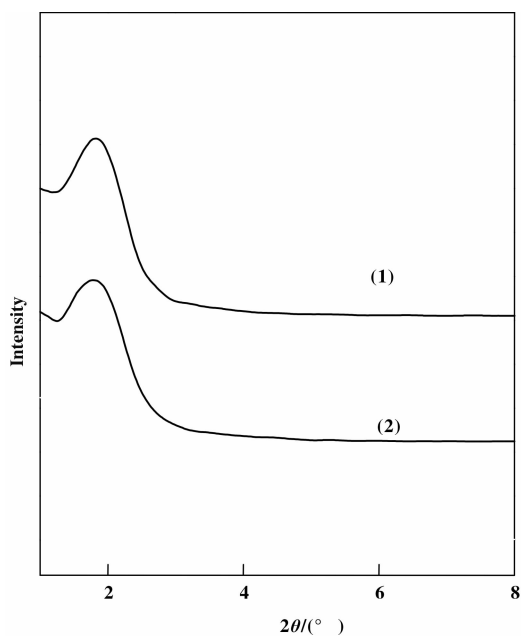


图2 Ti/HMS样品(1)和SN-Ti/HMS样品(2)的XRD谱图

Fig. 2 XRD patterns of Ti/HMS (1) and SN-Ti/HMS (2) samples

2.2.2 N₂ 吸附表征 纯硅Si-HMS和气相TiCl₄接枝法制备的Ti/HMS及其甲基接枝样品SN-Ti/HMS的N₂吸附-脱附等温线如图3所示。由图中可以看出,3个样品均呈现出典型的IV型吸附等温线。在 $P/P_0 = 0.4 \sim 0.65$ 范围内有明显的滞后环和吸附量的突跃,这是介孔材料的典型特征^[10]。纯硅吸附量比Ti/HMS和SN-Ti/HMS大的原因主要是由于后者经过气相TiCl₄接枝和甲基接枝处理

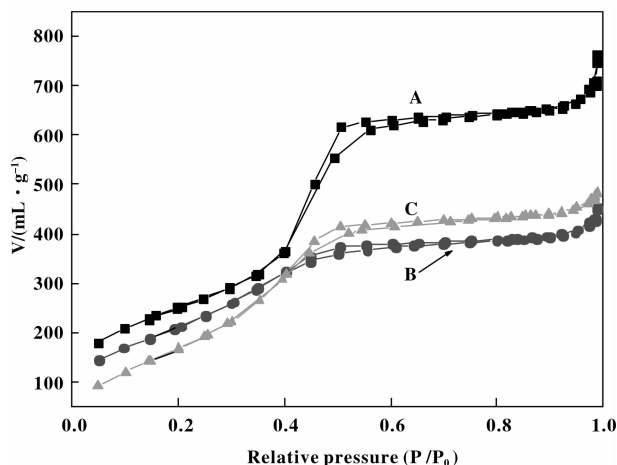


图3 样品的N₂吸附等温线

Fig. 3 N₂ adsorption-desorption isotherms of sample (A) Si-HMS, (B) Ti/HMS, (C) SN-Ti/HMS

后,孔径减小,从而导致其表面积和孔容减小.结合XRD和 N_2 吸附表征结果可以看出来,由纯硅Si-HMS经气相 $TiCl_4$ 接枝和甲基接枝处理后制备的Ti/HMS和SN-Ti/HMS仍保持六方介孔二氧化硅的典型结构特征.

根据 N_2 吸附等温线的测定结果经计算得出纯硅Si-HMS和气相 $TiCl_4$ 接枝处理样品Ti/HMS和甲基接枝处理样品SN-Ti/HMS的BET表面积、最可机孔径和孔容,见表2.经气相 $TiCl_4$ 接枝处理、甲基接枝处理后,样品的BET表面积、最可机孔径和孔容均有下降,这是由于催化材料的孔壁接枝了Ti-OH基和 $Si(CH_3)_3$ 基所致.同时从表2可以看出来,SN-Ti/HMS吸水率仅为0.41%,比Ti/HMS和Si-HMS要低很多,说明经甲基接枝处理后,硅烷化试剂中的甲基确实接枝到了催化材料的表面,甲基接枝后显著提高了催化材料的疏水性能.

2.2.3 TEM 表征 从图4样品的TEM图像可以得出,样品Si-HMS的表面呈现出清晰的蠕虫状孔

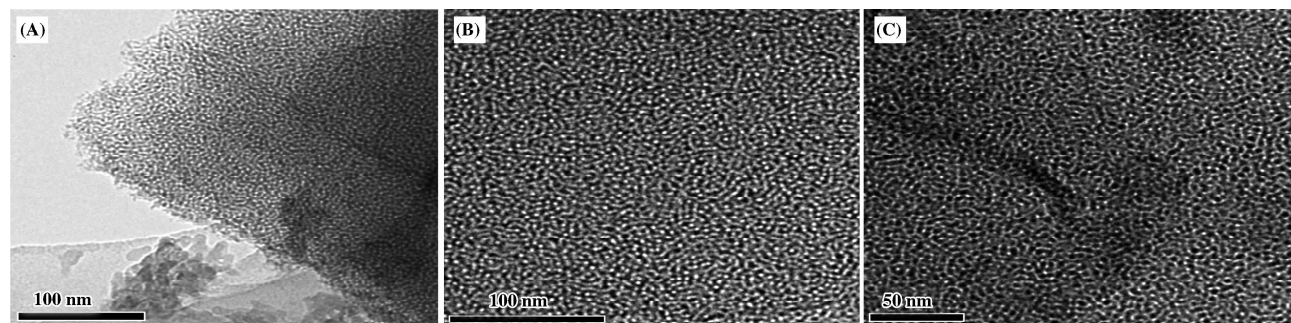


图4 样品的TEM图像(A)Si-HMS, (B) Ti/HMS, (C) SN-Ti/HMS

Fig. 4 TEM images of sample(A)Si-HMS, (B) Ti/HMS, (C) SN-Ti/HMS

2.2.4 SEM 表征 由图5可知Si-HMS是属于微米级的颗粒,可能是因为部分结构结晶不完全导致均匀程度不高,颗粒之间出现一些粘连现象.经过饱和四氯化钛的接枝改性后,颗粒表面呈现出一种清晰的弯曲孔道结构,可能是由于金属Ti原子接枝到了样品Si-HMS表面.

图中给出了水热合成法制备的Ti-HMS和气相 $TiCl_4$ 接枝法制备的Ti/HMS及其甲基接枝样品的SEM照片.从图中的(1)和(2)照片可以看出,水热合成法制备的Ti-HMS呈现微米级的均匀颗粒,经过甲基接枝硅烷化处理后颗粒的大小和均匀程度基本没有变化.说明甲基接枝改性对材料的形貌没有显著的影响.从图中的(3)和(4)照片可以看到,

表2 催化剂的物化性能

Table 2 Physicochemical properties of sample

Sample	H ^c /%	S _{BET} /(m ² · g ⁻¹)	D ^a /nm	V ^b / (cm ³ · g ⁻¹)
Si-HMS	74.1	918.8	3.71	1.18
Ti-HMS	78.0	800.6	3.1	0.7
SN-Ti-HMS	0.41	685.8	2.48	0.75

a. Pore diameter;

b. Pore volume calculated from the BET measurement;

c. The hydrophilicity value.

道结构,这是典型的HMS介孔材料的特征形貌.同时发现,图中孔道结构具有一定的长程有序性,但是缺乏短程有序性,可以得到与上述XRD表征相同的结果.TEM的图像能够说明,经过气相 $TiCl_4$ 接枝和甲基接枝改性后的样品,载体的介孔材料HMS孔道形貌基本保持不变.

与水热合成法制备的Ti-HMS催化剂有所不同,气相 $TiCl_4$ 接枝法制备的Ti/HMS颗粒表面呈现出清晰的弯曲孔道形状,这可能是因为金属Ti原子接枝到Si-HMS表面所致,经过甲基接枝硅烷化处理后,表面的弯曲孔道形貌没有显著变化.

2.2.5 UV-Vis 表征 图6和图7分别给出了水热合成法制备的Ti-HMS和气相 $TiCl_4$ 接枝法制备的Ti/HMS的DR UV-Vis谱图.由图6可以看到,Ti-HMS及其甲基接枝样品的UV-vis谱图都在220 nm处出现很强的吸收峰,这表明钛已经进入骨架并且以四配位形式存在.分别采用六甲基硅烷硅烷化处理后,钛的分布形式也没有出现明显的变化,这说明甲基接枝硅烷化对Ti-HMS中四配位钛

没有产生明显的影响.

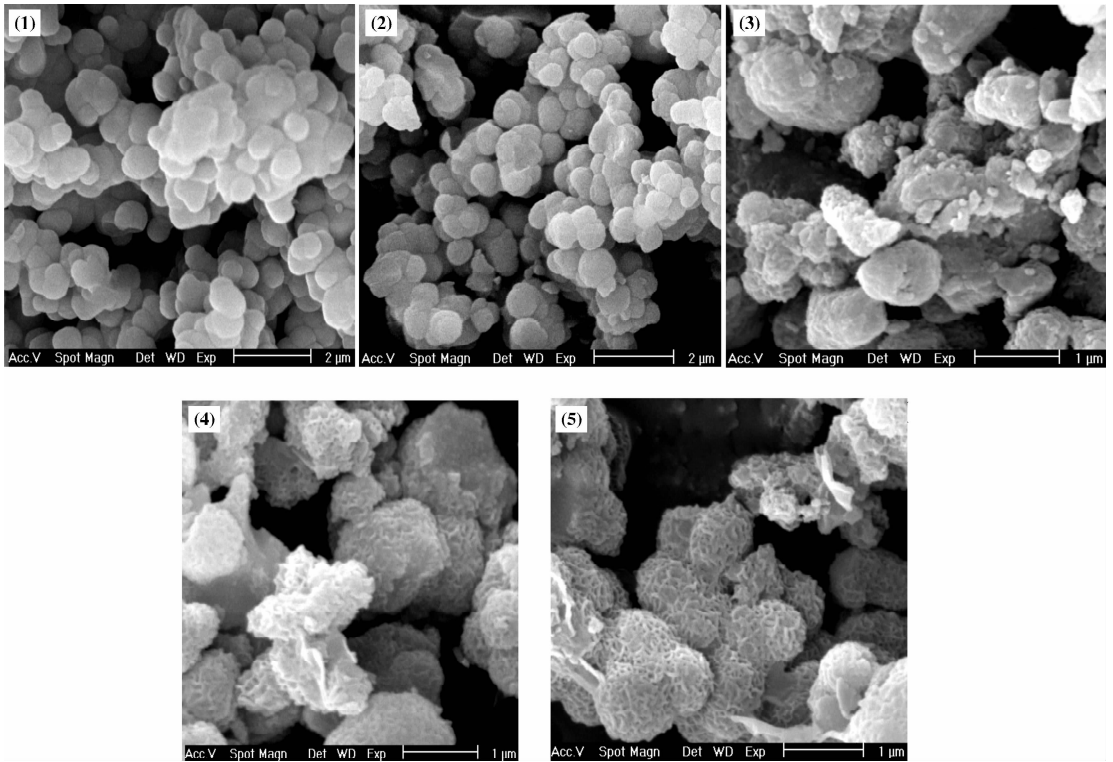


图5 Ti-HMS、Ti/HMS 及其甲基接枝样品的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of (1) Ti-HMS, (2) SN-Ti-HMS, (3) Si-HMS, (4) Ti/HMS, (5) SN-Ti/HMS

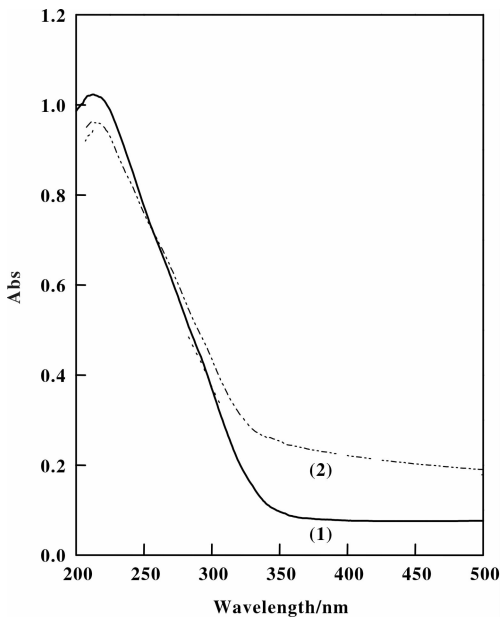


图6 Ti-HMS 样品(1)和 SN-Ti-HMS 样品(2)的 UV-vis 图谱

Fig. 6 UV-Vis spectra of Ti-HMS (1) and SN-Ti-HMS (2) samples

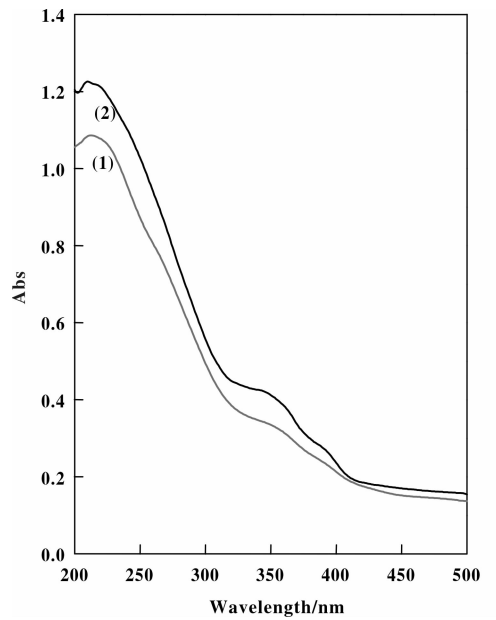


图7 Ti/HMS 样品(1)和 SN-Ti/HMS 样品(2)的 UV-vis 图谱

Fig. 7 UV-Vis spectra of Ti/HMS (1) and SN-Ti/HMS (2) samples

由图7可知, Ti/HMS 及其甲基接枝样品的 UV-vis 谱图均在 215 nm 左右出现较强的吸收峰, 这同样说明四配位骨架钛的存在. 330 ~ 350 nm 处的峰是在甲基接枝过程中 TiCl_4 发生水解生成锐钛矿导致的.

关联催化剂性能评价结果与表征结果, 可以认为在水热合成法制备的 Ti-HMS 中, 钛可能主要以四配位形式存在于体相, 甚至部分“埋”在体相中. 而在气相 TiCl_4 接枝法制备的 Ti/HMS 中, Ti 原子主要“锚”在表面, 因此活性物种 Ti 的有效利用率高. 采用六甲基硅氮烷作硅烷化试剂处理后, 催化剂的疏水性强, 因此催化剂的环氧化性能就更好^[11].

2.2.6 FT-IR 表征 从图8的常规 FTIR 谱可以看出, 样品甲基接枝后在低波数区出现了明显的甲基硅基特征振动, 可以归属为: 760 cm^{-1} 处 Si-C 伸缩振动, 848 、 867 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_3$ 摇摆振动以及 1258 cm^{-1} 处的 Si- CH_3 伸缩振动. 通过这些特征峰可以看出, 改性后的甲基硅基接枝到了含钛的 HMS 表面从而形成了 Si-O-Si(CH_3)₃ 基团. 969 cm^{-1} 处的特征峰归属为 Si-OH 在 980 cm^{-1} 处的特征峰和 Si-O-Ti 在 950 cm^{-1} 处的特征峰的叠加而产生的结果^[12]. 通过甲基接枝改性以后, 969 cm^{-1} 处的特征峰向低移至 953 cm^{-1} 处, 表明该特征峰已经消除了 Si-OH 的影响, 形成了 Si-O-Si(CH_3)₃ 基团.

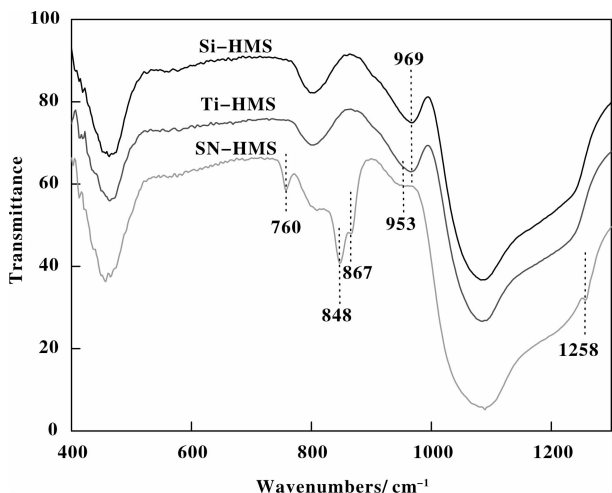


图8 样品的常规 FTIR 图谱

Fig. 8 FT-IR spectra of samples

2.2.7 ^{29}Si CP/MAS NMR 表征 图9和图10分别给出了水热合成法制备的 Ti-HMS 和气相 TiCl_4 接枝法制备的 Ti/HMS 及其甲基接枝样品的

^{29}Si CP/MAS NMR 谱图. 从图9和图10可见, 每个样品都在 $\delta = -90$ 、 -100 和 -110 ppm 处出现了 ^{29}Si 的核磁共振峰, 它们分别归属于以下3种处于不同化学环境的硅原子: Q^2 ($(\text{SiO})_2\text{Si}^*(\text{OH})_2$)、 Q^3 ($(\text{SiO})_3\text{Si}^*-\text{OH}$) 和 Q^4 ($(\text{SiO})_4\text{Si}^*$). 甲基接枝硅烷化后, 在 $\delta = 14.4\text{ ppm}$ 处出现一个新的共振峰, 应该归属于 $(\text{SiO})_3\text{Si}-\text{OSi}^*(\text{CH}_3)_3$, 这说明三甲基硅基已经接枝到催化剂的表面, 形成了 Si-O-Si(CH_3)₃ 基团.

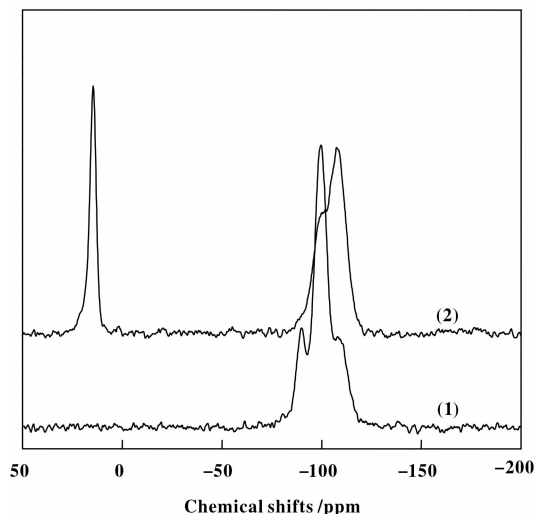


图9 样品 Ti-HMS (1) 和 SN-Ti-HMS 样品 (2) 的 ^{29}Si CP/MAS NMR 谱图

Fig. 9 ^{29}Si CP/MAS NMR spectra of Ti-HMS (1) and SN-Ti-HMS (2)

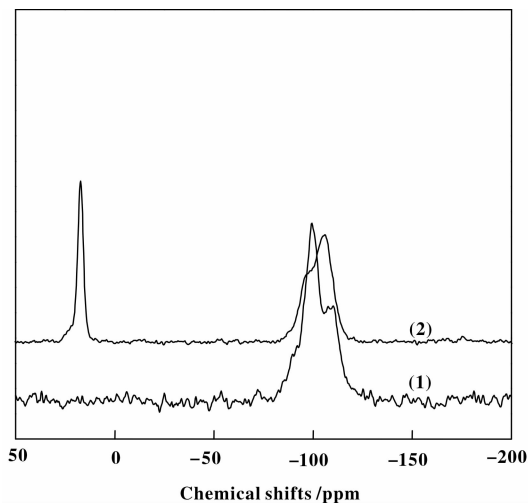


图10 Ti/HMS 样品 (1) 和 SN-Ti/HMS 样品 (2) 的 ^{29}Si CP/MAS NMR 谱图

Fig. 10 ^{29}Si CP/MAS NMR spectra of Ti/HMS (1) and SN-Ti/HMS (2)

表3对比了甲基接枝前后,硅物种的分布情况.由表3中的结果可知,甲基接枝后,Ti-HMS和SN-Ti-HMS的 $Q^4/(Q^2+Q^3+Q^4)$ 值分别为0.19和0.66;Ti/HMS和SN-Ti/HMS的 $Q^4/(Q^2+Q^3+Q^4)$ 值分别为0.32和0.70.可见,甲基接枝显著提高了 Q^4 的相对含量,也即意味着硅烷化处理后,样品的疏水性明显增强.

表3 样品的 ^{29}Si CP/MAS NMR 数据

Table 3 Results of Si^{29} NMR of samples

Sample	$Q^4/(Q^2+Q^3+Q^4)$	Sample	$Q^4/(Q^2+Q^3+Q^4)$
Ti-HMS	0.32	Ti/HMS	0.19
SN-Ti-HMS	0.70	SN-Ti/HMS	0.66

2.3 反应工艺条件的研究

除催化剂本身的特性外,反应工艺条件对催化剂的反应性能也会产生明显的影响,下面将就 CHP 的重量空速、反应温度、反应压力、以及 CHP/丙烯的摩尔比等对催化剂环氧化性能的影响进行系统研究,以优化反应工艺条件^[13-14].

根据含 Ti 的 HMS 催化剂的特点及 CHP 的物化特性,经过系统的实验研究表明,在 60 ~ 110 °C 范围内,温度升高,催化剂活性随之提高,而环氧丙烷的选择性不变.但为了保证安全,避免 CHP 的分解,床层温度一般不应超过 110 °C. 为保证催化剂具有良好的催化环氧化活性、选择性和稳定性,随着反应的进行,可以根据 CHP 转化率的高低,在 60 ~ 110 °C 范围内调节反应温度. 最优反应温度为 100 °C.

过低的反应压力容易导致床层丙烯的汽化而发生闪蒸,使催化剂床层和催化剂性能不稳定. 经过系统的实验研究表明,当反应温度为 60 ~ 75 °C 时,反应压力控制在 1.7 MPa 左右;当反应温度为 75 ~ 95 °C 时,反应压力控制在 2.5 MPa 左右;当反应温度为 95 ~ 105 °C 时,反应压力控制在 3.0 MPa 左右. 因此,在正常的反应情况下,系统压力应随着反应温度的升高而相应提高,一般维持在 1.7 ~ 3.0 MPa 范围内,即能保证催化剂有足够的稳定性和良好的催化环氧化性能. 最优反应压力为 3.0 MPa.

2.3.1 空速的影响 空速是衡量催化剂活性的一个重要指标,在反应温度 100 °C 左右,反应压力 3.0 MPa,丙烯/CHP 摩尔比为 10.0 的条件下,图

11 给出了 CHP 重量空速对环氧化性能的影响. 研究 CHP 空速从 2.0 h^{-1} 逐渐提高到 7.9 h^{-1} , 然后再降至 1.0 h^{-1} 的反应结果. 结果表明,随着空速增加,PO 的收率下降,但空速在 1.0 ~ 4.0 h^{-1} 范围内变化时,其影响不明显,且在该范围内,催化剂呈现出良好的稳定性. 最优空速为 1.0 h^{-1} .

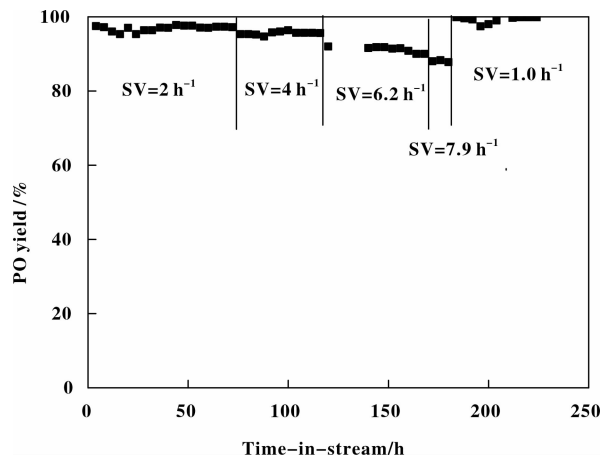


图 11 空速对催化剂环氧化性能的影响

Fig. 11 The influence of CHP weight space velocity

2.3.2 催化剂的稳定性考察 超疏水性催化剂的稳定性试验评价结果如表 4 所示. 由表中结果可以看出,在 2 500 h 的稳定性评价过程中,CHP

表 4 催化剂 Ti-HMS 催化丙烯环氧化的反应稳定性

Table 4 The stability of catalyst Ti-HMS in propylene epoxidation with CHP oxidant

Catalyst running time/h	Conversion of CHP/%	Selectivity to PO/%
500	99.1	97.2
1 000	99.0	97.0
1 500	99.1	96.8
2 000	99.2	96.7
2 500	99.0	96.5

的转化率维持在 99.0% 以上, PO 选择性维持在 96.0% 以上. 增加催化剂的疏水性,可提高烯烃分子与催化活性的接触几率,又可以减少少量水分子存在的不利影响,抑制 PO 的水解反应. 甲基接枝硅烷化处理不但提高了催化剂的疏水性,而且降低了催化剂表面的酸性,避免了环氧化产物的开环反应. 硅烷化处理也可以提高催化剂对水和机械压力

的稳定性. 因此在以 CHP 为氧化剂催化氧化丙烯制备环氧丙烷反应中, 超疏水性催化剂表现出优异的活性、选择性和稳定性.

在稳定性试验结束后, 通过对催化剂进行 XRD 和 UV-Vis 表征发现, 该催化剂仍保持介孔材料特征, 且钛仍以四配位形式存在. 当采用热重(TG)技术对使用过的催化剂进行表征时发现, 与新鲜催化剂相比, 使用过的催化剂的失重量相对较多, 这说明催化剂在使用过程中会有少量反应中所产生的聚合物在其表面覆盖, 在一定程度上影响其活性. 但这种对活性的影响是可逆的, 可以通过烧炭进行再生, 从而恢复催化剂活性. 这含 Ti 的 HMS 催化剂具有良好的结构稳定性和化学稳定性.

2.3.3 催化剂的再生研究 图 12 给出了低温空气分解再生的研究结果. 在反应温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, 反应

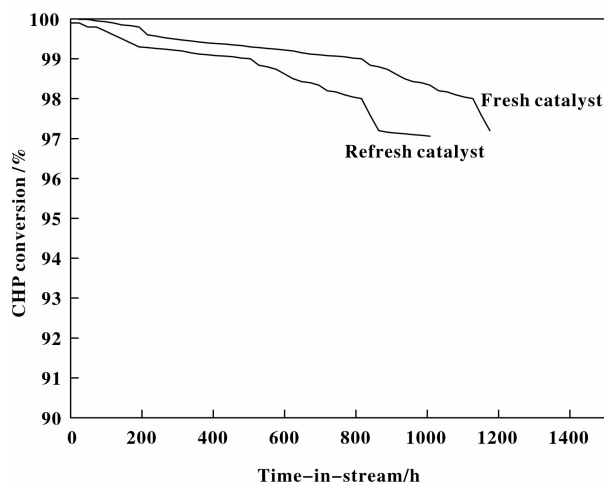


图 12 低温空气再生 Ti-HMS 催化剂的性能

Fig. 12 The performance of the the low temperature air regeneration

压力 2.6 MPa , 丙烯/CHP(摩尔比)为 5.0 , CHP 空速为 1.0 h^{-1} 的条件下, 由图 12 可见, 在 $250\sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 进行低温空气分解再生后, 催化剂的活性基本上能够恢复到新鲜催化剂的状态. 这表明催化剂的失活主要是长链碳氢化合物或含氧化合物吸附于催化剂表面并覆盖了活性中心造成的, 而非钛流失所引起, 也就是说这种失活是可逆的.

3 结论

本研究在含 Ti 的 HMS 催化剂的合成、表征及环氧化反应性能方面进行了大量的实验, 研究了催化剂的合成制备、改性和对催化剂性能的影响. 主

要的结论如下:

(1) HMS 催化材料经过气相 TiCl_4 接枝和甲基接枝处理所制备的催化材料仍保持 HMS 介孔材料特征, 且接枝的 Ti 物种主要以四配位的活性位形式存在.

(2) 经过甲基接枝改性的催化材料与未经过甲基接枝改性的催化材料相比, 疏水性大幅提高.

(3) 在以 CHP 为氧化剂选择氧化丙烯制备环氧丙烷反应时, 经过甲基接枝改性的催化剂表现出优良的活性, PO 的选择性和稳定性更好. 在 2500 h 的稳定试验中, CHP 转化率大于 99.0% , PO 选择性大于 96.0% . 研究和优化了环氧化反应工艺条件. 最优的反应条件为 CHP 重量空速为 1.0 h^{-1} , 床层温度为 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 反应压力为 3.0 MPa .

参考文献:

- [1] Lin Yan-hua(林衍华), Bai Er-zheng(白尔铮). Producing process of propylene oxide and its market analysis (环氧丙烷生产技术和市场分析)[J]. *Techno-Econom Petrochem* (石油化工技术经济), 2006, (2): 29-33.
- [2] Qian Bo-zhang(钱伯章). Progress in production technology of propylene oxide (环氧丙烷的生产技术进展)[J]. *Chem Propel & Polym Mater* (化学推进剂与高分子材料), 2006, 4(2): 14-18.
- [3] Zhu Bin(朱斌). Study on catalytic material used in HP-PO process (HPPO 工艺催化剂活性组分研究)[J]. *Acta Petrol Sin* (石油学报), 2013, 29(2): 223-227.
- [4] Lu Guan-zhong(卢冠忠), Jin Guo-jie(金国杰). Progress and expectation in research on catalytic synthesis of propylene oxide(环氧丙烷合成技术的研究进展及展望)[J]. *Chem Indus Engin Prog* (化工进展), 2004, 23(11): 1153-1160.
- [5] Qin Zhong-qiu(秦中秋). Production technology and market analysis of propylene oxide(环氧丙烷的生产技术及市场分析)[J]. *Yunnan Chem Technol* (云南化工), 2006, 32(3): 59-61.
- [6] Li Gang(李钢), Wang Xiang-sheng(王祥生), Jin Zhang-zi(金长子). Synthesis and characterization of Ti-HMS molecular sieve Ti-HMS(分子筛的合成与表征)[J]. *Chin J Catal* (催化学报), 2004, 25(40): 315-318.
- [7] Liu Sa(刘卅), Guo Jian-xiong(郭建雄), Wang Le-fu(王乐夫). Synthesis and catalytic oxidation performance of Ti-HMS (Ti-HMS 的合成及其催化氧化性能)[J]. *Acta Petro Sin (Petrole Proce* (石油学报(石油加工)), 2005, 21(3): 76-83.

- [8] Tanev P T, Chibwe M, Pinnavaia T J. Titanium-containing mesoporous molecular sieves for catalytic oxidation of aromatic compounds [J]. *Nature*, 1994, **368** (6469): 321–323.
- [9] Yang Hui(阳辉), Ji Peng(靳鹏), Zheng Xiao-guang(郑晓广), Wang Xiang-yu(王向宇). Preparation of titanium silicate, characterization and its application in propylene epoxidation with hydrogen peroxide(钛硅分子筛的制备、表征及其催化丙烯环氧化工艺的研究)[J]. *Petrol Proce Petrochem*(石油炼制与化工), 2013, **44**(6): 59–63.
- [10] Beck J S, Vartuli J C, Waller D W, et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates [J]. *J Am Chem Soc*, 1992, **114** (27): 10834–10843.
- [11] Müller C A, Maciejewski M, Mallat T, et al. Organically modified titania-silica aerogels for the epoxidation of olefins and allylic alcohols [J]. *J Catal*, 1999, **184** (1): 280–293.
- [12] Peña M L, Dellarocca V, Rey F, et al. Elucidating the local environment of Ti(IV) active sites in Ti-MCM-48: a comparison between silylated and calcined catalysts [J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2001, **44/45**: 345–356.
- [13] Pan Xiao-rong(潘小荣), Zhang Chao(张超), et al. The direct gas-phase epoxidation of propylene on Sn-modified Au/TS-1 Catalysts (Sn改性的Au/TS-1催化剂上丙烯气相环氧化反应研究)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2010, **24**(6): 505–509.
- [14] Zhang Wen-min(张文敏), Liu Yi-wu(刘义武), et al. Preparation of Au/N-Ti-HMS and the direct epoxidation of propylene(Au/N-Ti-HMS的制备及其催化丙烯直接环氧化反应的研究)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2011, **25**(3): 213–219.

HMS Mesoporous Materials Containing Ti Catalysts and the Research of Their Catalytic Properties for Propylene Epoxidation

DING Lin, JIN Guo-jie, GAO Huan-xin, HUANG Zheng, KANG Chen-jun

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

Abstract: Ti-HMS and Ti/HMS catalysts were prepared using hydrothermal synthesis method and the gas phase titanium tetrachloride (TiCl_4) grafting method. Characterization results show that the samples still keep HMS (Hexagonal Mesoporous Silica) mesoporous material feature after gas phase TiCl_4 grafting, titanium (Ti) species mainly exist in quadridentate active site form. After methyl grafting treatment of catalytic materials, the surface hydrophobicity increased. The results of propylene epoxidation reaction showed that SN-Ti/HMS has higher catalytic performance. In the 2 500 hours of stability test, hydrogen peroxide isopropyl(CHP) conversion was over 99.0%, the selectivity of propylene oxide (PO) was over 96.0%. The process conditions of epoxidation reaction were researched and optimized. 30% CHP was used as a raw material, CHP weight space velocity was 1.0 h^{-1} , bed temperature was $100 \text{ }^\circ\text{C}$, reaction pressure was 3.0 MPa.

Key words: HMS mesoporous molecular sieve; HMS; silicon alkylation; propylene epoxidation