Vol. 29, No. 3 Jun. 2015

文章编号: 1001-3555(2015)03-0229-09

乙烯催化转化制备乙二醇反应中 TS-1 分子筛的失活

张嘉霖1,2,孙培永1,张胜红1,*,姚志龙1

(1. 北京石油化工学院 化学工程学院, 恩泽生物质精细化工北京市重点实验室, 北京 102617;

2. 北京化工大学 生命科学与技术学院,北京 100029)

摘要:采用连续循环反应的方式考察了 TS-1 分子筛在催化双氧水氧化乙烯制备乙二醇反应中的失活过程. 其中,新鲜、反应后和再生的 TS-1 分子筛采用氮气物理吸附、XRF、SEM、XRD、FT-IR 和 UV-vis 等技术进行表征,反应后分子筛表面的吸附物种分别采用 FT-IR、GC-MS 和 TG-DTA 进行定性和定量分析. 结果表明,反应过程中 TS-1 分子筛未发生明显的 Ti 物种的流失,乙二醇低聚物等大分子有机物在分子筛微孔通道内的聚集而引起的孔道堵塞和活性 Ti 位点可及度的降低是分子筛部分失活的主要原因. 失活后的催化剂可以通过双氧水处理移除其表面吸附的物种而部分再生,而高温焙烧可以彻底清除分子筛孔道内沉积的有机物从而恢复分子筛的催化活性.

关键词: 乙烯; 乙二醇; TS-1 分子筛; 失活; 再生

中图分类号: 0643.36 文

文献标志码: A

乙二醇(EG)作为一种重要的大宗化工原料广泛应用于聚酯薄膜、纤维和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)树脂的生产,以及用作防冻剂的主要成分^[1],在未来几年全球乙二醇的市场需求仍将以每年4.7%的速率递增^[2].目前,乙二醇的工业化生产主要经由乙烯在银基催化剂上环氧化制备环氧乙烷(EO)和环氧乙烷水解制备乙二醇两个步骤.其中,乙烯环氧化反应的单程收率较低(4%~8%)且需要严格的操作条件以保持反应气氛中环氧乙烷的浓度在可燃范围之外^[3-4].为寻求更为便捷的乙二醇生产工艺,以双氧水为氧化剂采用TS-1分子筛直接催化转化乙烯制备乙二醇正引起越来越多研究人员的注意^[5-9].

TS-1分子筛能够在温和条件下催化双氧水高选择性地氧化有机小分子,因此在烯烃环氧化^[10-15]、苯酚羟基化^[16-18]和酮的氨肟化^[19-22]反应中得以广泛应用。但在上述反应体系中,TS-1分子筛的活性通常随着反应时间的延长而逐步降低,导致催化剂的整体利用效率较低。鉴于 TS-1分子筛高昂的价格成本,探讨其在反应中的失活机理和再生方式对其后续工业化应用显得愈发重要。相关研究表明^[23],在丙烯环氧化反应中 TS-1分子筛的失活可以分为暂时性失活和永久性失活,前者主要由

丙二醇的醚化产物和环氧丙烷的低聚物等大分子副产物在分子筛孔道内聚集引起孔道堵塞而失活,而后者主要源于骨架 Ti 的流失; 在苯酚羟基化反应中, 产物苯二酚在分子筛表面发生深度氧化结焦而堵塞 TS-1 分子筛孔道是催化剂失活的主要原因^[24];环己酮的氨肟化反应中不仅存在聚环芳烃等焦状物堵塞 TS-1 孔道导致的失活, 在碱性反应条件下也同时存在分子筛氧化硅骨架溶解和骨架 Ti 物种脱除而引起的永久性失活^[22,25-26]. 相比于 TS-1 分子筛的永久性失活, 暂时性失活的催化剂一般可以通过双氧水洗涤或焙烧等方式再生, 并且分子筛的骨架结构得以保持.

尽管已有文献研究 TS-1 分子筛在乙烯催化转化制备乙二醇反应中的应用^[5-9],但该反应中 TS-1 分子筛的稳定性及其对乙二醇选择性和双氧水利用率的影响尚未见诸报道.为此,我们将详细考察乙烯催化制备乙二醇反应过程中 TS-1 分子筛的结构稳定性及其对整体催化性能的影响,采用多种表征技术对反应后 TS-1 分子筛的结构和表面吸附物种进行定性和定量分析,并基于相关表征数据初步探讨 TS-1 分子筛失活的主要原因.同时,对失活 TS-1 分子筛进行双氧水处理或高温焙烧再生,并分析不同再生方式对 TS-1 分子筛结构和催化性能的影响.

收稿日期: 2015-05-07; 修回日期: 2015-06-08.

基金项目: 北京市自然科学基金 (2154048).

作者简介: 张嘉霖(1989-), 男, 硕士生.

* 通讯联系人, 张胜红, E-mail: zshong@bipt.edu.cn.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

TS-1 分子筛的制备采用 Deng 等^[27] 报道的方法. 首先在室温和强烈搅拌条件下将一定量的硅酸四乙酯(TEOS,分析纯,国药集团化学试剂有限公司)和钛酸四丁酯(TBOT,分析纯,国药集团化学试剂有限公司)的混合溶液滴加到四丙基氢氧化铵(TPAOH,分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司)的水溶液中. 控制原料的摩尔比 TEOS:TBOT:TPAOH: H_2O 为 1:0.02:0.15:18,所得混合物在 50 ℃水解 1 h 后继续在 80 ℃蒸发 1 h 以移除水解过程中产生的乙醇;然后将得到的淡黄色透明凝胶转移到具有聚四氟乙烯内杯的不锈钢反应釜中并在 170 ℃水热处理 48 h;最后将得到的沉淀过滤、洗涤、干燥并在 550 ℃焙烧 10 h 得到理论硅钛比为 50:1 的 TS-1 分子筛成品.

1.2 催化剂表征

催化剂的氮气物理吸附采用美国康塔仪器公司 的 Quadra SI 比表面积及孔径分析仪进行测定, 样 品在100 ℃进行真空处理后降温至-196 ℃进行氮 气的物理吸附. 分子筛的总孔容采用相对分压在 0.99 处的氮气吸附量进行计算, 微孔(内) 表面积 和微孔体积采用 t-plot 方法进行计算; 孔径分布以 氮气在二氧化硅开口柱形孔的吸附为模型采用非定 域密度泛函理论 (NLDFT) 进行计算. TS-1 分子筛 的晶相结构采用日本岛津公司的 XRD 7000 型 X-射 线衍射仪进行分析 (Cu K_{α} , $\lambda = 0.1542$ nm, 40 kV, 40 mA), 扫描速率为 2 °/min. 分子筛的形貌 采用日本岛津公司的 SSX-550 扫描电镜 (SEM) 在 20 kV 的加速电压条件下进行分析;分子筛的组成 采用 PANalytical 公司的 Axios^{max} 型 X-射线荧光光 谱仪(XRF)测定,操作电压和电流分别为30 kV 和 133 mA.

傅里叶变换红外光谱(FT-IR)采用 Nicolet-6700 红外光谱仪在室温下进行记录,紫外-可见光谱(UV-vis)则以 BaSO₄ 为参比采用北京普析公司的 TU-1950 型紫外可见分光光度计进行记录. 反应后催化剂表面吸附物种的水洗溶液采用美国安捷伦公司的配有全金属钼四极杆质量分析器的 Agilent 7890A-5975C 气相色谱质谱连用仪进行分析; 反应后催化剂的热重-差热分析(TG-DTA)曲线采用北京恒久公司的 HTC-3 热分析仪器进行记录, 空气流

速为 30 mL/min,程序升温速率为 10 ℃/min.

1.3 催化剂活性测试

TS-1 分子筛催化转化乙烯制备乙二醇的反应 在 Parr-5100 系列低压玻璃反应釜中(内径 10.16 cm, 高 20.32 cm, 容量 1.5 L) 进行. 首先在上述反 应釜中放入1%的 TS-1 分子筛并加入600 mL 浓度 为1 mol/L 的双氧水 (西陇化工有限公司), 用氮气 置换 3 次以排除空气的干扰;然后将装有乙烯 (>99.9%,北京氦普北分气体工业有限公司)的高 压乙烯罐 (耐压 2.5 MPa, 容量 2.5 L) 接入到上述 反应装置中开始反应. 反应温度和乙烯压力分别控 制在60 ℃和0.5 MPa, 反应过程中转化的乙烯的质 量即为天平 (Sartorius, TE4101-L) 测量得到的高压 乙烯罐及其内装乙烯总质量的减少量. 反应后溶液 中残留双氧水的浓度采用碘量法进行滴定分析,其 中的有机物采用配置有氢火焰检测器和毛细管色谱 柱 (Supelco-Wax, 30 m×0.53 mm×1 μm) 的 Agilent-7890A 气相色谱仪进行分析.

双氧水的转化率 $X(H_2O_2)$,双氧水的利用率 $U(H_2O_2)$,乙二醇的选择性 S(EG) 和二聚乙二醇的选择性 S(DEG) 分别采用以下公式进行计算: $X(H_2O_2) = [n_0(H_2O_2) - n(H_2O_2)] / n_0(H_2O_2) \times 100\%$ $U(H_2O_2) = [n(EG) + 2 n(DEG)] / [n_0(H_2O_2) \times X(H_2O_2)] \times 100\%$

 $S(EG) = n(EG) / [n(EG) + 2 n(DEG)] \times 100\%$ $S(DEG) = 2 n(DEG) / [n(EG) + 2 n(DEG)] \times 100\%$

其中, $n_0(H_2O_2)$ 和 $n(H_2O_2)$ 分别表示反应前后双氧水的浓度,n(EG) 和 n(DEG) 分别代表生成的乙二醇和二聚乙二醇的物质的量,而 $n(C_2H_4)$ 则表示转化的乙烯的物质的量.

初次反应后的催化剂采用离心分离后直接在相同的反应条件下进行第 2 次和后续反应. 连续进行 5 次反应后, TS-1 催化剂采用离心分离并用环己烷洗涤 3 次 (20 mL×3) 以除去催化剂表面残留的反应液. 室温风干后催化剂直接进行物理吸附表征、FT-IR 和 TG-DTA 分析. 其中第 1 次反应和第 5 次反应后的催化剂分别记为 TS-1-1st 和 TS-1-5th.

1.4 催化剂再生

连续 5 次反应后的 TS-1 分子筛采用双氧水处 理或高温焙烧的方式进行再生. 前者直接将反应后 的催化剂在和反应相似的条件(无乙烯充入)下处 理 30 min, 过滤、环己烷洗涤并在室温下风干,得 到双氧水再生的 TS-1 分子筛, 记为 TS-1-H₂O₂; 后

者则将 5 次反应后的催化剂在马弗炉中于 550 ℃ 焙烧 4 h 进行再生,得到的分子筛记为 TS-1-550.

2 结果与讨论

2.1 催化反应性能

TS-1 分子筛催化转化乙烯制备乙二醇反应的 稳定性采用釜式反应器中多次循环进行评价. 乙烯 转化达到平衡时乙二醇的选择性和质量分数、双氧 水的转化率和有效利用率列于表 1. 由于实验中所测数据为长时间反应后的平衡转化数据,因此催化剂循环使用次数对测得的双氧水的转化率和乙二醇的选择性影响较小,分别在 90% 和 92.5% 附近波动. 但双氧水的有效利用率却随循环次数的增加从初次反应的 72.0% 降低到第 5 次反应的 67.4%,平衡时乙二醇的质量分数也相应略微下降,从第 2次反应的 3.85%降低到第 5 次反应的 3.60%.

表 1 循环次数对 TS-1 分子筛催化转化乙烯制备乙二醇反应性能的影响

Table 1 Effects of cycling times on the performance of TS-1 zeolites in the catalytic conversion of ethylene to EG

TS-1	X (H ₂ O ₂) /%	U (H ₂ O ₂) /%	ω (EG) /%	Selectivity/%		Carbon balance	Rates
				S (EG)	S (DEG)	/%	$/(\mu\text{mol/s/g-cat})$
1 st	87.7	72.0	3.66	92.5	7.5	90.9	18.6
2 nd	93.7	70.9	3.85	92.4	7.6	90.8	13.3
$3 \mathrm{rd}$	90.6	70.9	3.72	92.5	7.5	89.0	7.6
4 th	89.9	68.4	3.61	93.1	6.9	87.1	7.3
5 th	91.5	67.4	3.60	92.9	7.1	89.5	6.6
$\mathrm{H_2O_2}\text{-treated}$	88.9	71.6	3.71	93.1	6.9	88.2	7.6
calcinated	91.1	71.8	3.79	92.5	7.5	91.3	17.3

Reaction conditions: 60 °C, 0.5 MPa ethylene, 1wt% TS-1, 1.00 mol/L H₂O₂

为了更为直观地分析催化剂循环次数对其活性 的影响,图1给出了不同循环次数的TS-1分子筛 上的乙烯转化曲线. 随着催化剂循环次数逐步增加 到5次,反应到达乙烯转换平衡的时间从初次的4 h 延长到第5次循环时的9h,并且在20%乙烯转 化量时乙烯的瞬时转化速率也相应从 18.6 μmol/s/ g-cat 降低到 6.6 μmol/s/g-cat (表 1). 这清楚地表 明 TS-1 分子筛在乙烯连续催化转化过程中有明显 的失活. 有趣的是, 随着循环次数的增加, TS-1 分 子筛在初始反应阶段表现出了不同的催化行为,如 图 1 方框内小图所示. 初次反应的 TS-1 分子筛上 乙烯的转化量在初始反应阶段随反应时间几乎线性 增加,但第3次及以后的循环反应中乙烯的转化量 在初始反应的前20 min 内几乎保持恒定. 这意味着 多次循环反应后分子筛孔道内可能残留一定的有机 沉积物, 在初始反应阶段主要是这些物种和双氧水 之间发生反应.

5次反应后部分失活的分子筛经双氧水处理 30 min后,其催化性能部分恢复.双氧水的有效利用

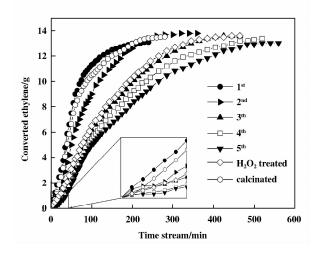


图 1 循环次数和再生方式对 TS-1 分子筛上乙烯转化曲线 的影响

Fig. 1 Effect of cycling times and regeneration on the ethylene conversion curves of TS-1 zeolites, with the curves at the initial reaction stage magnified in a rectangle

Reaction conditions: T = 333 K, $P(C_2H_4) = 0.5 \text{ MPa}$, $c(H_2O_2) = 1.00 \text{ mol/L}$, 1% TS-1 catalysts

率、平衡时乙二醇的质量分数以及乙烯转化速率分别从 67.4%、3.60%和6.6 μmol/s/g-cat 提高到71.6%、3.71%和7.6 μmol/s/g-cat,并且在初始反应阶段乙烯的转化量随时间呈现线性增加,进一步佐证了失活后的 TS-1 分子筛表面存在有机沉积物这一推论.与双氧水处理不同,5 次循环反应后的催化剂经550 ℃焙烧处理后,其催化乙烯转化的曲线和新鲜催化剂的曲线基本吻合,平衡时双氧水

的有效利用率、乙二醇的质量分数以及乙烯转化速率也分别提高到 71.8%、3.79% 和 17.3 μmol/s/g-cat,表明失活的 TS-1 分子筛经高温焙烧再生后其催化性能基本恢复.

2.2 催化剂结构表征

TS-1 分子筛的形貌和组成分别采用 SEM 和XRD 进行分析, 其形貌如图 2 所示. 新鲜的 TS-1分子筛为尺寸介于 200~300 nm之间的椭球粒子.

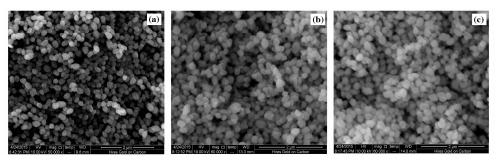


图 2 (a) 新鲜 TS-1, (b) TS-1-1st和 (c) TS-1-5th分子筛的 SEM 图片 Fig. 2 SEM images of (a) fresh TS-1, (b) TS-1-1st and (c) TS-1-5th

经过多次循环反应后,TS-1分子筛颗粒之间无聚集现象发生,其形貌和尺寸未发生明显变化.XRF结果表明,新鲜TS-1分子筛中Ti的含量为1.64%,对应的Si/Ti比为48.7/1,能够和理论Ti含量(1.60%)及理论硅钛比(50/1)吻合.5次反

应后的 TS-1 分子筛的 Ti 含量为 1.59%,可以认为 经过多次反应后 TS-1 分子未发生明显的 Ti 物种流失.

TS-1 分子筛的氮气等温吸/脱附曲线如图 3 所示,新鲜TS-1分子筛的氮气吸/脱附曲线为IV型

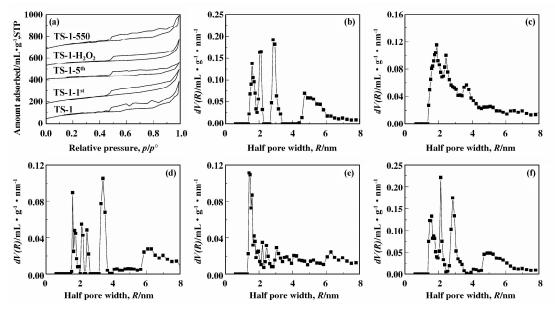


图 3 (a) 氮气吸/脱附等温曲线和基于氮气吸附支计算得到的 (b) 新鲜 TS-1, (c) TS-1-1st, (d) TS-1-5th, (e) TS-1-H,O,和 (f) TS-1-550 的孔径分布图

Fig. 3 (a) Nitrogen adsorption/desorption isotherms and the calculated pore size distribution according to the nitrogen adsorption branch for (b) fresh TS-1, (c) TS-1-1st, (d) TS-1-5th, (e) TS-1-H₂O₂ and (f) TS-1-550

等温线,具有类 H4 型的回滞环,表明 TS-1 分子筛中不仅具有微孔,也具有一定量的中孔^[28].其中,微孔表面积和微孔体积采用 *t*-plot 方法进行分析,中孔的孔径分布采用 NLDFT 方法基于氮气吸附支

进行计算,具体结果见图 3b 和表 2. 新鲜 TS-1 分子筛的比表面积为 491 m^2/g , 孔容为 0.439 cm^3/g , 其中微孔表面积和微孔体积分别为 359 m^2/g 和 0.149 cm^3/g , 和文献中的结果 [14] 基本保持一致.

表 2 新鲜的、反应后及再生的 TS-1 分子筛的物理化学性质

Table 2 Physicochemical properties of fresh, used and the regenerated TS-1 zeolites

Catalyata	$A_{\rm BET}/({\rm m}^2$	g ⁻¹)	$V_{\rm p}/({\rm cm}^3$	Deposits ^a	
Catalysts	microporous	total	microporous	total	/%
TS-1-fresh	359	491	0.149	0.439	-
TS-1-1 st	197	416	0.093	0.396	7.8
$TS-1-5^{th}$	186	253	0.090	0.211	9.2
TS-1- H_2O_2	295	396	0.128	0.324	1.9
TS-1-550	332	469	0.146	0.397	_

a. Amounts of the nonvolatile organic oligomers deposited on TS-1 catalysts calculated from TG-DTA curves.

和新鲜的 TS-1 分子筛相比, 初次反应后的 TS-1催化剂的微孔表面积和微孔体积明显下降,分别 从新鲜分子筛的 $359 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.149 \text{ cm}^3/\text{g}$ 降低到一 次反应后的 197 m²/g 和 0.093 cm³/g; 随着催化剂 循环次数的增加,两者持续下降但降低趋势趋于缓 和, 在第5次反应后分别为186 m²/g和0.090 cm³/ g. 这表明在乙烯催化转化过程中有部分物质沉积 在 TS-1 分子筛的微孔通道内, 导致反应后分子筛 的微孔表面积和微孔体积显著降低. 5 次反应后的 TS-1 分子筛经双氧水处理 30 min 后, 其微孔表面 积和微孔体积分别增加到 295 m²/g 和 0.128 cm³/ g, 但仍明显低于新鲜分子筛的对应数值, 表明双 氧水能够部分移除聚集在分子筛孔道内的沉积物. 和双氧水处理不同, 5 次反应后的 TS-1 分子筛在 550 ℃焙烧后, 微孔表面积和微孔体积分别为 332 m²/g 和 0.146 cm³/g, 与新鲜 TS-1 分子筛的对应数 值非常接近,并且中孔的孔径分布和新鲜 TS-1 分 子筛相似(图3b和图3f),证实高温焙烧能够彻底 清除聚集在分子筛孔道内的沉积物.

TS-1 分子筛的晶相结构和 Ti 物种结构分别采用 XRD, UV-vis 和 FT-IR 进行表征,具体结果如图 4 和图 5 所示. 新鲜 TS-1 分子筛的 XRD 谱图在 2θ 为 7.8° 、 8.8° 、 23.2° 、 23.8° 和 24.3° 等处观察到明显的衍射峰,对应典型的 MFI 拓扑结构^[29]. TS-1分子筛的 FT-IR 谱图(图 5a)在 968 cm⁻¹ 处观察到了 Ti-O-SiO₃ 结构中 Si—O 键的典型振动峰,证实 TS-1 分子筛中存在四面体配位的骨架 Ti 物种^[28]. 另一方面,TS-1 分子筛的 UV-vis 谱图在 218 nm 处

出现一个强吸收峰,归属于分子筛骨架中四面体配位的 Ti 和相邻氧原子之间的 p-d 电荷跃迁 [30];同时在 350 nm 处没有观察到对应于锐钛矿相 150 2 的吸收峰,进一步表明硅钛比为 50 1 的 15 1 分子筛中 Ti 物种主要以四面体配位的骨架 Ti 的形式存在.

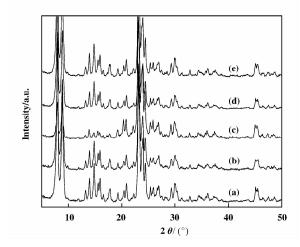
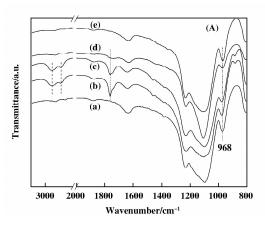


图 4 (a)新鲜 TS-1, (b) TS-1-1st, (c) TS-1-5th, (d) TS-1-H₂O₂和 (e) TS-1-550 分子筛的 XRD 谱图 Fig. 4 XRD patterns of (a) fresh TS-1, (b) TS-1-1st, (c) TS-1-5th, (d) TS-1-H₂O₂ and (e) TS-1-550 zeolites

5次循环反应后 TS-1 分子筛的晶相结构和新 鲜催化剂相比未发生变化,但分子筛特征衍射峰的 强度明显降低,并且降低趋势与其微孔表面积和微 孔体积的变化趋势一致,陈俊霞等^[13]认为大分子 有机物在TS-1孔道内以及活性Ti位点的吸附和沉



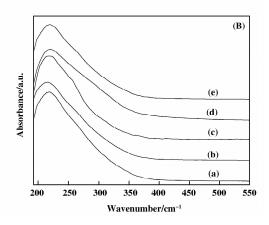


图 5 (a) 新鲜 TS-1, (b) TS-1-1st, (c) TS-1-5th, (d) TS-1-H₂O₂和 (e) TS-1-550 的 (A) FT-IR 和 (B) UV-vis 图谱 Fig. 5 (A) FT-IR and (B) UV-vis spectra of (a) fresh TS-1, (b) TS-1-1st, (c) TS-1-5th, (d) TS-1-H₂O₂ and (e) TS-1-550

积降低了分子筛孔道的有序度,导致 TS-1 分子筛特征衍射峰的强度有所降低.有机物在分子筛孔道内的沉积也反映在 TS-1 分子筛的红外谱图中 968 cm⁻¹ 处振动峰的强度随反应循环次数的增加而减弱,这可能源于沉积物覆盖在分子筛孔道表面进而导致实测的 Ti-O-SiO₃ 结构中 Si—O 键的振动吸收强度减弱.尽管如此,反应后的 TS-1 分子筛的 UV-vis 谱图中并没有观察到 TiO₂ 的吸收峰(图 5b),并且 218 nm 处四面体配体 Ti 物种的吸收峰的强度并没有发生明显变化,这意味着反应过程中没有发生骨架 Ti 向 TiO₂ 晶相的转变.

5次循环反应后部分失活的 TS-1 分子筛经焙烧再生后,其 XRD 图谱中特征衍射峰的强度、FT-IR 谱图中 968 cm⁻¹ 处和 UV-vis 谱图中 218 nm 处特征吸收峰的强度与新鲜 TS-1 分子筛相比均无明显变化,并且其催化乙烯转化的速率 (17.3 μmol/s/g-cat) 也接近新鲜 TS-1 分子筛的速率 (18.6 μmol/s/g-cat). 结合前面讨论的氮气物理吸附实验结果可以认为,多次循环反应及有机物种在 TS-1 分子筛孔道内的沉积并未改变分子筛的孔道和活性 Ti 位点结构,高温焙烧可以有效清除 TS-1 分子筛孔道内沉积的有机物种并恢复其催化活性.

2.3 催化剂表面沉积物分析

5 次循环反应后的 TS-1 分子筛的 FT-IR 谱图如图 5a 所示,初次反应和第 5 次反应后的 TS-1 分子筛的红外谱图在 2 889 和 2 952 cm⁻¹,以及 1 762 cm⁻¹ 处能够观察到明显的振动吸收峰. 其中,前两者归属于 CH_2 中 C—H 键的对称和不对称伸缩振动,后者对应于吸附物种羧基中 C=0 双键的伸缩

振动^[20]. 这清楚地表明反应后 TS-1 分子筛的表面存在有机沉积物,结合氮气物理吸附实验数据可以进一步推断这些有机质主要沉积在 TS-1 分子筛的微孔通道内. 反应后的分子筛经双氧水洗涤后,2889 和 2952 cm⁻¹ 处的红外吸收峰基本消失不见,而1762 cm⁻¹ 处吸收峰的强度明显减弱;这意味着双氧水处理能够移除聚集在分子筛孔道内的有机沉积物,但仍有部分羧酸类物质残留在分子筛的表面. 相比之下,焙烧再生的 TS-1 分子筛的红外谱图中上述有机质的振动吸收峰均消失不见,表明高温焙烧能够彻底清除分子筛孔道内沉积的有机物质.

为进一步分析反应后 TS-1 分子筛表面沉积物的种类, TS-1-5th 分子筛水洗溶液的组成采用 GC-MS 进行分析, 具体数据列于图 6 中. GC-MS 分

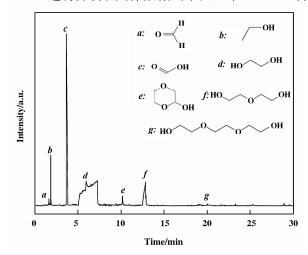


图 6 5 次反应后催化剂水洗液的 GC-MS 分析谱图 Fig. 6 GC-MS profile of the water-extracted products from the used TS-1 catalysts after five consecutive reactions

析结果显示,水洗液中含有甲醛、甲酸、乙醇等氧化产物,乙二醇,二聚乙二醇和三聚乙二醇等乙二醇低聚产物. 这能够和 TS-1 分子筛的氮气物理吸附实验及红外谱图较好地对应: 部分失活的 TS-1 催化剂采用双氧水氧化再生能够去除大部分的有机沉积物,这些有机质在 2 889 和 2 952 cm⁻¹ 处的红外吸收峰随之消失,分子筛的微孔表面积和微孔体积也相应增加;但 1 762 cm⁻¹ 处吸收峰并未完全消失,可能源于甲酸作为双氧水再生过程的氧化产物仍有一部分吸附在分子筛的表面.

反应后 TS-1 分子筛表面有机沉积物的量采用 TG-DTA 进行分析,结果如图7所示.TG曲线上

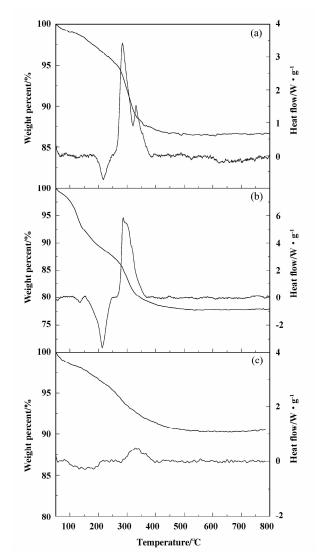


图 7 (a) TS-1-1st, (b) TS-1-5th和 (c) TS-1- H_2O_2 分子筛的热重-差热分析曲线

Fig. 7 TG-DTA curves for (a) TS-1-1st , (b) TS-1-5th $\label{eq:theory} and~(c)~TS-1-~H_2O_2~zeolites$

250 ℃之前的失重可以认为是程序升温过程中催化剂表面吸附的水和其它小分子有机物的挥发脱除,这反映在 DTA 曲线上在 250 ℃之前出现的吸热峰. TS-1 分子筛的燃烧失重主要发生在 250~400 ℃之间,对应于 DTA 曲线上在此温度区间内观察到的明显的放热峰,这部分失重可以归属于 TS-1 分子筛表面聚集的非挥发性大分子有机沉积物的燃烧. 具体的燃烧失重数据如表 2 所列,初次反应、5 次反应和双氧水再生后的 TS-1 分子筛的燃烧失重量分别为 7.8%,9.2%和 1.9%. 这说明有机大分子在 TS-1 孔道内的聚集主要发生在初次反应中,尽管其总量随催化剂循环次数的增加略有增长;双氧水处理能够移除大部分的有机沉积物,但仍有部分残留,和前面氮气物理吸附分析得到的结论一致.

3 结论

TS-1 分子筛在催化双氧水氧化乙烯制备乙二醇反应中的失活和结构变化分别采用连续循环实验和多种表征手段进行了分析. 结果表明, 乙二醇低聚物等大分子有机物在 TS-1 分子筛微孔通道内的聚集并未改变分子筛的晶体结构和活性 Ti 位点的结构, 但降低了分子筛的微孔表面积和微孔体积, 并由此导致分子筛孔道内活性 Ti 位点可及度的降低以至分子筛的部分失活. 对于失活的 TS-1 分子筛, 双氧水处理能够移除孔道内沉积的有机物而部分恢复其活性, 高温焙烧可以有效清除分子筛孔道内的有机沉积物而实现分子筛活性的再生.

参考文献:

- [1] Yue H R, Zhao Y J, Ma X B, et al. Ethylene glycol: properties, synthesis, and applications [J]. Chem Soc Rev, 2012, 41(11): 4218-4244.
- [2] TechNavio. Global ethylene glycol market 2014-2018
 [EB/OL]. www. researchandmarkets. com/research/n77csn/global_ethylene, accessed on Apr 24th, 2015.
- [3] Ghanta M, Ruddy T, Fahey D, et al. Is the liquid-phase H₂O₂-based ethylene oxide process more economical and greener than the gas-phase O₂-based silver-catalyzed process[J]. Ind Eng Chem Res, 2013, 52(1): 18-29.
- [4] Pang Ji-feng (庞纪峰), Zheng Ming-yuan (郑明远), Jiang Yu (姜宇), et al. Progress in ethylene glycol production and purification (乙二醇生产和精制技术研究进展) [J]. Chem Ind Eng Prog (化工进展), 2013, 32(9): 2006-2014.

- [5] Li H, Lei Q, Zhang X M, et al. One-pot synthesis of ethylene glycol and its mono-methylether from ethylene using Al-TS-1 catalyst [J]. Catal Commun, 2009, 10 (14): 1936-1939.
- [6] Li Hao (李 颢), Lei Qian (雷 骞), Zhang Xiao-ming (张小明), et al. Synthesis, characterization, and catalytic performance of bifunctional titanium silicalite-1 (双 功能钛硅分子筛的合成、表征及催化性能) [J]. Chin J Catal, 2013, 34(7): 1363-1372.
- [7] Li Peng (李鹏). CN [P]. 102951998A (中国专利), 2013.
- [8] Wang Hai-Bo (王海波), Sun Wan-Fu (孙万付), Gou Lian-Ke (勾连科), et al. CN[P]. 102452900A (中国专利), 2012.
- [9] Wang Hai-bo (王海波), Sun Wan-fu (孙万付), Gou Lian-ke (勾连科), et al. CN[P]. 102452908A (中国专利), 2012.
- [10] a. Cheng W G, Wang X S, Li G, et al. Highly efficient epoxidation of propylene to propylene oxide over TS-1 using urea + hydrogen peroxide as oxidizing agent [J]. J Catal, 2008, 255(2): 343-346.

 b. WuLei Zhang Bo, Tang Ming-hui. Epoxidation reactions of a laboratory of the la
 - tion of cyclohexene over NaPMoO/Ti-MCM-41 [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2013, **27**(2): 138-144.
 - c. Ding Lin, Jin Guo-jie, Gao Huan-xin, *et al.* HMS mesoporous materials containing Ti catalysts and the research of their catalytic porperties for propylene epoxidation[J]. *J Mol Catal*(China)(分子催化), 2014, 28 (4): 393-311.
- [11] a. Jin H L, Jiang N Z, Oh S M, et al. Epoxidation of linear olefins over stacked TS-1 zeolite catalysts [J]. Top Catal, 2009, 52(1/2): 169-177.
 b. Yuan Pei, Huang Yi-bin, Yuan Xia, et al. Ti incorporated periodic mesoporous organosilicas bridged with benzene or ethane group a-catalyst in cyclohexene oxidation reaction[J]. J Mol Catal (China) (分子催化), 2015, 29(2): 135-142.
- [12] Russo V, Tesser R, Santacesaria E, et al. Kinetics of propene oxide production via hydrogen peroxide with TS-1
 [J]. Ind Eng Chem Res, 2013, 52(3): 1168-1178.
- [13] Chen Jun-xia (陈俊霞), Mi Zhen-tao (米镇涛), Wu Yu-long (吴玉龙), et al. Deactivation of the titanium silicate catalyst in propylene epoxidation (TS-1 催化丙烯环氧化过程中环氧丙烷的开环反应研究)[J]. J Fuel Chem Technol (燃料化学学报), 2003, 31(01): 80-85.

- [14] Wang Q F, Wang L, Chen J X, et al. Deactivation and regeneration of titanium silicalite catalyst for epoxidation of propylene [J]. J Mol Catal A, 2007, 273 (1/2): 73-80.
- [15] Li Y C, Shen B X, Zhao J G. Effect of propylene glycol monomethyl ether and rust impurities on TS-1 deactivation in propylene epoxidation [J]. Catal Today, 2013, 212: 169-174.
- [16] Zhang Hai-jiao (张海娇), Yao Ming-kai (姚明恺), Xie Wei (谢伟), et al. Synthesis of TS-1 using inorganic SiO₂-TiO₂ precursor and its catalytic performance for hydroxylation of phenol (TS-1 分子筛的无机法合成及其催化苯酚羟基化性能)[J]. Chin J Catal (催化学报), 2007, **28**(10): 895-899.
- [17] Chao P Y, Tsai S T, Tsai T C, et al. Phenol hydroxylation over alkaline treated TS-1 catalysts [J]. Top Catal, 2009, 52(1/2); 185-192.
- [18] Tsai S T, Chao P Y, Tsai T C, et al. Effects of pore structure of post-treated TS-1 on phenol hydroxylation [J]. Catal Today, 2009, 148(1/2): 174-178.
- [19] Liu Yin-qian (刘银乾), Li Yong-xiang (李永祥), Wu Wei (吴 巍), et al. Study on deactivation behavior of TS-1 molecular sieve in cyclohexanone ammoximation (环己酮氨肟化反应体系中 TS-1 分子筛失活原因的研究)[J]. Petrol Proc Petrochem (石油炼制与化工), 2002, 33(5): 41-45.
- [20] Zhang Xiang-jing(张向京), Wang Yan(王 燕), Yang Li-bin(杨立斌). Coking deactivation of TS-1 catalyst in cyclohexanone ammoximation (环己酮氨肟化反应中TS-1催化剂的积炭失活)[J]. Chin J Catal (催化学报), 2006, 27(5): 427-432.
- [21] Zhang Xiang-jing(张向京), Wang Yan(王 燕), Yang Li-bin(杨立斌). Characterization of the deposits on deactivated TS-1 catalyst in cyclohexanone ammoximation process (环己酮氨肟化反应中失活 TS-1 催化剂上沉积物的物化表征)[J]. J Fuel Chem Technol (燃料化学学报), 2006, **34**(2): 234-239.
- [22] Yin Shuang-feng (尹双凤), Xu Bo-qing (徐柏庆).
 Deactivation of titanosilicalite (TS-1, Ti-MCM-41) in the vapor-phase Beckmann Rearrangement of cyclohe-xanone oxime (钛硅分子筛在环己酮肟气相贝克曼重排反应中的失活)[J]. Chin J Catal (催化学报), 2003, 24(12): 889-894.
- [23] Wang Mei-zheng (王梅正), Lin Min (林民), Zhu Bin (朱斌). Advances in study of deactivation and regeneration of titanium silicalite (钛硅分子筛失活与再生的研究进展)[J]. Chem Ind Eng Prog (化工进展),

- 2007, **26**(09): 1258-1262.
- [24] Tuel A, Moussa-Khouzami S, Taarit Y B, et al. Hydroxylation of phenol over TS-1: surface and solvent effects [J]. J Mol Catal A, 1991, 68(1): 45-52.
- [25] Jiang Feng (姜 锋), Fu Song-bao (傅送保), Tang Qin (汤 琴), et al. Research on the loss of Ti-Si molecular sieve in the cyclohexane ammonium-oximation process (环己酮氨肟化工艺中钛硅分子筛流失问题的研究)
 [J]. Chem Ind Eng Prog (化工进展), 2003, 22(10): 1116-1118.
- [26] Wang Y, Zhang S J, Zhao Y X, et al. The mechanism of catalyst deactivation and by-product formation in acetone ammoximation catalyzed by hollow titanium silicalite [J]. J Mol Catal A, 2014, 385: 1-6.

- [27] DengX, Wang Y, Shen L, et al. Low-Cost synthesis of Titanium Silicalite-1 (TS-1) with highly catalytic oxidation performance through a controlled hydrolysis process [J]. Ind Eng Chem Res, 2013, 52(3): 1190-1196.
- [28] Xin Qin (辛 勤), Luo Meng-fei (罗孟飞). Fundamental methods in modern catalysis (现代催化研究方法) [M]. Beijing: Science Press (科学出版社), 2009. 21.
- [29] Astorino E, Peri J B, Willey R J, et al. Spectroscopic characterization of silicalite-1 and titanium silicalite-1 [J]. J Catal, 1995, 157(2); 482-500.
- [30] Li C, Xiong G, Liu J, et al. Identifying framework titanium in TS-1 zeolite by UV resonance Raman spectroscopy [J]. J Phys Chem B, 2001, 105(15): 2993-2997.

Deactivation of TS-1 Zeolites in the Catalytic Conversion of Ethylene to Ethylene Glycol

ZHANG Jia-lin^{1,2}, SUN Pei-yong¹, ZHANG Sheng-hong^{1,*}, YAO Zhi-long¹

- (1. Beijing Key Laboratory of Enze Biomass Fine Chemical, College of Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China;
- 2. College of Life Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Deactivation process of TS-1 zeolites in the catalytic conversion of ethylene to ethylene glycol in an aqueous solution of H_2O_2 was studied in detail. The fresh, used and regenerated TS-1 zeolites were carefully characterized by nitrogen physical adsorption, XRF, SEM, XRD, FT-IR and UV-vis spectra, and the adsorbed organic species on the used TS-1 catalysts were analyzed by using FT-IR, GC-MS and TG-DTA techniques. Characterization results indicated that the leaching of framework Ti species in reaction was negligible, and that partial deactivation of TS-1 zeolites in the consecutive cycling reactions was probably caused by the loss in the accessibility of active Ti sites, due to the blocking of micropore channels of TS-1 by the deposited organic oligomers. Treating the used TS-1 catalyst with an aqueous solution of H_2O_2 could remove most of the organic depositions and recover partly its catalytic activity. By contrast, calcination at 550 $^{\circ}$ C could clear thoroughly the deposited organics in the deactivated TS-1 catalysts, leading to an identical performance to that of the fresh TS-1 zeolites.

Key words: ethylene; ethylene glycol; TS-1 zeolites; deactivation; regeneration