

环己酮肟气相重排固体酸催化剂的研究进展

王文彬

(中国石油化工股份有限公司巴陵分公司己内酰胺部, 湖南 岳阳 414000)

摘要: 介绍了传统液体催化剂浓硫酸或发烟硫酸催化环己酮肟贝克曼重排反应制己内酰胺存在的问题, 以及替代传统液体催化剂的气相贝克曼重排固体酸催化剂的种类和催化效果。固体酸催化剂主要有沸石分子筛、金属氧化物两类, 其中 Silicalite-1 全硅分子筛在高温下催化环己酮肟气相重排, 环己酮肟转化率和己内酰胺选择性均较高。固体酸催化剂应用于环己酮肟气相贝克曼重排反应, 无副产物硫酸铵、对设备腐蚀小, 且环己酮肟转化率与己内酰胺的选择性较高, 但使用寿命受到较大限制。建议加强对催化剂失活机理, 以及适用于环己酮肟气相重排的固体酸催化剂的制备和筛选的研究, 在确保己内酰胺高收率的同时, 进一步提高催化剂的寿命。

关键词: 环己酮肟 己内酰胺 气相贝克曼重排 固体酸催化剂 分子筛 金属氧化物

中图分类号: TQ236 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-0042(2019)05-0070-04

己内酰胺是用于合成聚酰胺树脂的重要原料。环己酮肟的贝克曼重排是己内酰胺生产最重要的工艺过程, 分液相重排和气相重排。传统的液相贝克曼重排以浓硫酸或发烟硫酸为催化剂。环己酮经过羟胺肟化或氨肟化工艺制得环己酮肟, 在催化剂浓硫酸或烟酸催化作用下生成己内酰胺^[1]。日本宇部公司、德国巴斯夫(BASF)公司、中国石油化工股份有限公司巴陵分公司等均采用液相重排工艺生产己内酰胺。以浓硫酸作为催化剂进行环己酮肟的液相重排, 其显著的缺点是发烟硫酸对反应器有很强的腐蚀性, 且中和过程形成副产物硫酸铵, 使己内酰胺的分离变得较为复杂, 并导致 10% ~ 15% 的己内酰胺质量损失。每生产 1 t 己内酰胺, 要消耗 1.1 t 的硫酸, 生成 1.5 t 的硫酸铵^[2]。因此, 在液相贝克曼重排体系中, 发烟硫酸催化剂对整个工艺流程和己内酰胺的生产和盈利能力有很大的影响。

环己酮肟气相重排解决了传统的液相重排工艺中存在的副产硫酸铵、腐蚀设备和污染环境等问题, 与液相重排工艺比, 在技术、环保、经济性等方面均具有一定优势。作者综述了环己酮肟气相贝克曼重排固体酸催化剂的研究进展, 为找到更适宜的气相重排催化剂提供参考。

1 国内外气相重排生产己内酰胺的技术现状

从己内酰胺生产技术趋势来看, 减少乃至消除硫酸铵是一个必然的趋势。环己酮肟气相重排

不副产硫酸铵, 是绿色化、环境友好的新工艺, 理论上原子经济性达到 100%; 与此同时, 气相重排产物采用结晶精制方式, 理论上也比现有液相重排采用的萃取和蒸发精制方式具有更好的杂质去除能力, 采用结晶精制方式有望生产出更高质量的己内酰胺产品。

目前, 全球仅日本住友化学株式会社利用沸石分子筛替代浓硫酸作为催化剂, 采用流化床技术, 实现了气相重排工艺的工业化生产, 生产规模为 180 kt/a^[3]。中国石化石油化学科学研究所和中国石化巴陵石化公司采用沸石分子筛催化剂(RBS-1)和固定床反应相结合的新工艺, 共同开发了 100 kt/a 环己酮肟气相贝克曼重排结晶装置工艺包, 目前已具备工业化条件。

环己酮肟气相重排工艺尽管有较高的选择性和转化率, 但是重排反应需要较高的温度(250 ~ 300 °C), 经常导致催化剂较快地失活, 因此催化剂的种类和结构对反应影响很大。固体酸催化剂具有高的酸强度和催化活性, 研究者对其催化环己酮肟气相贝克曼重排进行了大量研究, 并取得了重大进展。固体酸催化剂主要有两类: 沸石分子筛, 如 Y 型分子筛、 β 分子筛、ZSM-5 分子筛、Silicalite-1 分子筛等; 金属氧化物, 如负载五氧化二钽(Ta_2O_5) 型、三氧化二硼(B_2O_3) 型等。

收稿日期: 2019-04-02; 修改稿收到日期: 2019-08-12。

作者简介: 王文彬(1972—), 男, 工程师, 主要从事己内酰胺生产管理工作。E-mail: wangwb.blsh@sinopec.com。

2 气相重排固体酸催化剂的种类及其应用

2.1 沸石分子筛

沸石分子筛催化环己酮肟气相贝克曼重排反应条件温和、对设备腐蚀性小,且催化剂可再生、使用寿命较长,引起了研究者的广泛关注。

2.1.1 Y型分子筛

L. X. DAI等^[4]先用水蒸气将Y型分子筛脱铝处理,再用盐酸(HCl)洗涤得到不同硅铝比的Y型分子筛,将这种分子筛应用于环己酮肟气相重排反应,在温度为350℃时,己内酰胺的选择性可高达94.6%。通过对不同硅铝比的Y型分子筛催化性能进行研究,发现硅铝比为62时,其活性更强,对己内酰胺的选择性更高。P. S. LAN-DIS等^[5]利用H-Y型分子筛催化环己酮肟气相重排反应,在反应温度为380℃,苯为溶剂, N_2 为载气的条件下,转化率为85%,选择性为76%。采用Y型分子筛作为气相重排催化剂时,必须考虑其酸量和弱酸活性点的存在,如果分子筛的硅铝比太低,会使得分子筛的酸量太大,不适合气相贝克曼重排反应的进行。

2.1.2 β 分子筛

β 分子筛是一种具有三维十二元环孔道的高硅分子筛,具有较强的酸性,在工业中应用广泛。L. X. DAI等^[6]采用H- β 分子筛催化环己酮肟气相贝克曼重排,己内酰胺选择性达到100%,转化率可达80%,证明了H- β 分子筛的催化性能优良,且 β 分子筛作为催化剂对气相重排有较好效果。G. P. HEITMANN等^[7]将改性的 β 分子筛用于催化环己酮肟气相重排反应,发现在低于其他气相重排反应的温度条件下,铝(Al)改性的 β (Al- β)分子筛和硼(B)改性的 β (B- β)分子筛的选择性显著提高,其中Al- β 分子筛对气相重排反应的选择性为91%,B- β 分子筛对气相重排的选择性为97%;虽然B- β 分子筛比Al- β 分子筛选择性更高,但是B- β 分子筛催化剂会更快失活,Al- β 分子筛比B- β 分子筛更适合肟的气相重排。

2.1.3 ZSM-5分子筛

ZSM-5分子筛是一种高硅铝比、三维交叉直通沸石分子筛,其基本结构单元由8个五元环组成,具有比其他型号沸石分子筛更好的催化活性、选择性、稳定性。

A. CORMA等^[8]研究了ZSM-5分子筛催化环己酮肟的液相重排反应,在60~150℃,随着温度的升高,己内酰胺的收率逐渐增大,最高收率达到

73.5%;在150℃以上,因催化剂失活,环己酮肟转化率逐渐下降。史雪芳等^[9]采用四丙基氢氧化铵溶液对市售亚微米级棒状单晶型MFI结构(H-ZSM-5)分子筛进行处理,使H-ZSM-5分子筛晶体表面化学键合一层纯二氧化硅(SiO_2)层,然后在空气中升温至500℃焙烧5h,得到MS1催化剂;使用该催化剂催化环己酮肟气相重排,己内酰胺选择性为95%。该催化剂价格仅为正硅酸乙酯和四丙基氢氧化铵合成的纯硅分子筛价格的1/10,且催化剂处理无废水产生,不污染环境。

ZSM-5分子筛无法直接用于环己酮肟气相贝克曼重排反应,经过氢化、表面纯 SiO_2 处理等才具有较好的催化性能。己内酰胺选择性和H-ZSM-5分子筛的稳定性随分子筛硅铝比的增大而增大。

2.1.4 Silicalite-1分子筛

Silicalite-1分子筛是典型MFI结构全硅分子筛(骨架中不含铝元素),它含有独特的孔道结构和择形催化性能,且具有高化学稳定性、热稳定性、机械稳定性和强的疏水性,适用于在高温下进行气体混合物的分离,近十几年来备受研究者关注。

H. KATH等^[10]合成了晶体直径为0.5~50 μm 的Silicalite-1分子筛,探讨了其对环己酮肟的转化率和己内酰胺的选择性的影响,发现0.5 μm 的Silicalite-1型分子筛对反应的催化效果较好。在反应50~200min时,环己酮肟的转化率为100%,250min后,转化率仍能达到90%;而在晶粒直径达到50 μm 时,环己酮肟的转化率在反应100min时,达到最高值66%。程时标等^[11]在四丙基氢氧化铵水溶液中加入正硅酸乙酯,制得Silicalite-1分子筛,然后在90℃下用含氮化合物进行处理,水洗、干燥后最终得到RBS-1催化剂。将RBS-1催化剂应用于环己酮肟气相贝克曼重排反应,在反应空速 $2 h^{-1}$,反应温度370~380℃,催化剂使用1000h之后,环己酮肟转化率仍维持在99.5%,己内酰胺选择性达95%;增加反应空速至 $8 h^{-1}$,催化剂使用100h时,环己酮肟转化率仍可达到99.5%。刘飞翔等^[12]以制备的条形TRBS-1催化剂用于环己酮肟气相贝克曼重排反应生产己内酰胺,并对条形TRBS-1催化剂进行了表征。结果表明,条形TRBS-1催化剂BET比表面积达到 $360 m^2/g$,非微孔比表面积为 $30 m^2/g$,孔体积和微孔体积分别为0.48 mL/g和0.15 mL/g;条形TRBS-1催化剂的颗粒尺寸为

200~300 nm,大小均匀,其表面存在大量20~50 nm小颗粒的黏结剂;条形TRBS-1催化环己酮肟气相贝克曼重排反应,环己酮肟转化率高达99.95%,己内酰胺选择性可达94.85%。且催化剂稳定性和再生性能良好,失活催化剂经过3~4次再生,基本上能恢复或接近新鲜催化剂的水平。

日本住友化工工业公司^[13-14]开发了一种MFI结构硅分子筛,在环己酮肟气相贝克曼重排制己内酰胺装置上应用表明,环己酮肟转化率为99.8%,己内酰胺选择性达96.9%。然而,在质量空速较高的条件下,该催化剂寿命只有几天时间,再生频繁。

Silicalite-1全硅分子筛催化环己酮肟气相重排,环己酮肟转化率和己内酰胺选择性均较高,工业应用前景广阔。

2.1.5 MCM-41分子筛

MCM-41分子筛是一种具有均一孔径的有序介孔分子筛,具有较高的BET比表面积、大吸附容量等特点,但其应用于贝克曼气相重排反应时,因其酸强度较弱,导致环己酮肟转化率和己内酰胺选择性较低。基于此,大量研究者使用一些金属或非金属对MCM-41分子筛进行了改性研究,如铌(Nb)^[15]、磷(P)^[16]、Al、B等。

T. D. CONESA等^[17]在合成过程中加入乙醇和氨,合成了 $n(\text{Si}) : [n(\text{Al}) + n(\text{B})]$ 为20的一系列(Al,B)-MCM-41介孔材料,并用氟化铵(NH_4F)处理,考察了 NH_4F 处理前后催化剂结构的变化及对己内酰胺选择性和催化剂寿命的影响,指出随着 $n(\text{Al}) : n(\text{B})$ 的增加,催化剂活性有所提高。王利军等^[18]通过对T. D. CONESA的合成方法进行改进,合成了不同 $n(\text{Si}) : [n(\text{Al}) + n(\text{B})]$ 的一系列(Al,B)-MCM-41介孔材料,发现B的添加有利于Al元素结合到分子筛的骨架中,使分子筛的弱酸性位的数量增加,己内酰胺的选择性也随之增加;随着 $n(\text{Al}) + n(\text{B})$ 添加量的增加,催化剂的活性增加;当 $n(\text{Si}) : [n(\text{Al}) + n(\text{B})]$ 为10.0, $n(\text{Al})/n(\text{B})$ 为0.5,在反应温度为425℃,反应空速为 1.76 h^{-1} 时的催化活性最好,此时环己酮肟的转化率可以达到98.0%以上,己内酰胺的选择性为80%左右。

2.2 金属氧化物

有关氧化物催化剂的研究在前几年也有较多的报道,例如 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 等固体酸催化剂。T. USHIKUBO等^[19]利用自制的 $\text{Ta}_2\text{O}_5/$

SiO_2 催化剂催化环己酮肟的气相重排反应,环己酮肟转化率和己内酰胺的选择性分别为96.5%和97.5%,催化剂寿命达10 h以上。

N. C. MARZIANO等^[20]利用过渡金属氧化物作为促进剂,以 SiO_2 为载体,以硫酸为酸源首次制备 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{M}$ (过渡金属)/ SiO_2 型催化剂。当反应温度100℃,反应时间20 h时,采用铈等过渡金属氧化物合成的催化剂,其催化性能较好。郭宪吉等^[21]以碳酸钾(K_2CO_3)、五氧化二铌(Nb_2O_5)和二氧化钛(TiO_2)为原料,制得高比表面钛铌复合氧化物。考察了该复合氧化物以及在该复合氧化物上负载 B_2O_3 后所得催化剂在环己酮肟气相贝克曼重排反应中的催化性能。当 B_2O_3 负载质量分数为7.31%时,环己酮肟转化率在4.5 h内无明显改变,反应进行6 h后,转化率仍高于85%;己内酰胺选择性接近或超过90%且在整个反应过程中基本不变。

3 结语

浓硫酸和发烟硫酸作为传统液体催化剂,催化环己酮肟贝克曼重排反应制备己内酰胺,存在副产物多、成本高、后续精制工艺复杂、设备腐蚀严重、废水污染严重等问题。沸石分子筛、金属氧化物等新型绿色催化剂应用于环己酮肟气相贝克曼重排反应,最大的优点就是可以不用进行中和反应生成副产物硫酸铵,而且环己酮肟转化率与己内酰胺的选择性较高。此外,与发烟硫酸相比,固体酸催化剂对设备的腐蚀性要小很多,并且节省了中和和后续复杂精制的成本;但是由于气相重排需要在较高的温度下进行,固体酸催化剂容易积炭结焦从而失活,使用寿命受到了较大的限制,需要增加其他工序煅烧催化剂使之活化。建议加强对催化剂失活机理的研究,在获得己内酰胺高收率的同时,进一步提高催化剂的寿命。固体酸催化剂具有较高的择形催化性能、化学稳定性、热稳定性,并且可回收利用,但固体酸催化剂的种类和结构对反应有很大的影响,因此固体酸催化剂的制备和筛选成为气相重排反应的研究重点。未来气相重排催化剂的研究重点将继续体现在催化剂的活性、使用寿命和再生难易程度,以及分子筛的继续优化探索上。

参 考 文 献

- [1] 张大海,任宁. 贝克曼重排反应合成己内酰胺研究进展[J]. 邯郸学院学报, 2009, 19(3): 85-90.

- [2] LI D M , SHI F , GUO S , et al. Highly efficient Beckmann rearrangement and dehydration of oximes [J]. *Tetrahedron Letters* 2005 46(4) : 671 - 674.
- [3] ICHIHASHI H , ISHIDA M , SHIGA A , et al. The catalysis of vapor-phase Beckmann rearrangement for the production of ϵ -caprolactam [J]. *Catalysis Surveys from Asia* ,2003 ,7(4) : 261 - 270.
- [4] DAI L X , KOYAMA K , MIYAMOTO M , et al. Highly selective vapor phase Beckmann rearrangement over H-USY zeolites [J]. *Applied Catalysis A: General* ,1999 ,189(2) : 237 - 242.
- [5] LANDIS P S , VENUTO P B. Organic reactions catalyzed by crystalline aluminosilicates: IV. Beckmann rearrangement ketoximes to amides [J]. *Journal of Catalysis* ,1966 6(2) : 245 - 252.
- [6] DAI L X , HAYASAKA R , IWAKI Y , et al. Vapour phase Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime catalysed by H β zeolite [J]. *Chemical Communications* ,1996 ,9(1) : 1071 - 1072.
- [7] HEITMANN G P , DAHLHOFF G , HÖLDERICH W F. Modified Beta zeolites as catalysts for the Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime [J]. *Applied Catalysis A General* ,1999 ,185(1) : 99 - 108.
- [8] CORMA A , GARCIA H , PRIMO J , et al. Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime on zeolites [J]. *Zeolites* ,1991 ,11(6) : 593 - 597.
- [9] 史雪芳,丁克鸿. 环己酮肟气相重排制备己内酰胺工艺 [J]. *化工进展* 2013 32(3) : 584 - 587.
- [10] KATH H , GLÄSER R , WEITKAMP J. Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime on MFI-type zeolites [J]. *Chemical Engineering & Technology* 2010 24(2) : 150 - 153.
- [11] 程时标,汪顺祖,吴巍. 环己酮肟在 RBS-1 催化剂上的气相 Beckmann 重排反应 [J]. *石油炼制与化工* ,2002 33(11) : 1 - 4.
- [12] 刘飞翔,程时标. 环己酮肟在条形 TRBS-1 催化剂上的气相 Beckmann 重排反应 [J]. *中外能源* ,2012 ,17(12) : 78 - 82.
- [13] KITAMURA M , SHIMAZU Y , YAKO M. Process for producing epsilon-caprolactam: US6265574 [P]. 2001 - 07 - 24.
- [14] OKUVO T , SUZUKI Y , MATSUSHITA T , et al. Method for producing epsilon-caprolactam and method for producing pentasil type zeolite: US2010105893A [P]. 2010 - 04 - 29.
- [15] ANILKUMAR M , HOLDERICH W F. Highly active and selective Nb modified MCM-41 catalysts for Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime to ϵ -caprolactam [J]. *Journal of Catalysis* 2008 260(1) : 17 - 29.
- [16] ZHANG D S , WANG R J , YANG X X. Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime over Al-MCM-41 and P modified Al-MCM-41 molecular sieves [J]. *Catalysis Communications* , 2011 ,12(6) : 399 - 402.
- [17] CONESA T D , CAMPELO J M , LUNA D , et al. Development of mesoporous Al β -MCM-41 materials. Effect of reaction temperature on the catalytic performance of Al β -MCM-41 materials for the cyclohexanone oxime rearrangement [J]. *Applied Catalysis B: Environmental* 2007 70(1/2/3/4) : 567 - 576.
- [18] 王利军,王日杰,杨晓霞,等. (Al β)-MCM-41 分子筛在气相贝克曼重排反应中的应用 [J]. *化学工业与工程* ,2012 ,29(4) : 26 - 32.
- [19] USHIKUBO T , WADA K. Vapor phase Beckmann rearrangement over silica-supported tantalum oxide catalyst [J]. *Journal of Catalysis* ,1994 ,148(1) : 138 - 148.
- [20] MARZIANO N C , RONCHIN L , TORTATO C , et al. Catalyzed Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime in heterogeneous liquid/solid system: Part 2: Influence of acid catalysts and organic promoters [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2008 290(1/2) : 79 - 87.
- [21] 郭宪吉,鲍改玲,陆春良,等. 高比表面钛铌复合氧化物在气相 Beckmann 重排反应中的催化应用 [J]. *天然气化工 (C1 化学与化工)* ,2006 31(1) : 29 - 34.

Research progress on solid acid catalysts for cyclohexanone oxime vapor-phase rearrangement

WANG Wenbin

(Caprolactam Division, SINOPEC Baling Company, Yueyang 414000)

Abstract: The problems in the production of caprolactam by Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime over the traditional liquid catalysts of concentrated sulfuric acid or fuming sulfuric acid were analyzed. The types and catalytic effects of solid acid catalysts for vapor-phase Beckmann rearrangement instead of traditional liquid catalysts were introduced. There are mainly two types of solid acid catalysts, i. e. zeolite molecular sieves and metal oxides. Among them, Silicalite-1 silica zeolite molecular sieves contribute relatively high cyclohexanone oxime conversion rate and caprolactam selectivity in cyclohexanone oxime vapor-phase rearrangement at high temperature. Solid acid catalysts have the advantages of no by-product ammonium sulfate, light equipment corrosion and high cyclohexanone oxime conversion rate and caprolactam selectivity in the vapor-phase Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime, but the service life of the catalysts will be greatly limited. It was suggested that the research of the deactivation mechanism of the catalysts and the preparation and selection of solid acid catalysts for cyclohexanone oxime vapor-phase rearrangement be strengthened so as to further improve the catalyst life at high caprolactam yield.

Key words: cyclohexanone oxime; caprolactam; vapor-phase Beckmann rearrangement; solid acid catalyst; molecular sieve; metal oxide