

环己酮肟气相 Beckmann 重排反应 B_2O_3/TiO_2-ZrO_2 催化剂的失活与再生毛东森^{*1} 卢冠忠² 陈庆龄^{1,2}⁽¹⁾ 中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院, 上海 201208)⁽²⁾ 华东理工大学工业催化研究所, 上海 200237)

对环己酮肟气相 Beckmann 重排反应制己内酰胺 B_2O_3/TiO_2-ZrO_2 催化剂的失活原因和再生方法进行了研究。通过对失活催化剂进行 N_2 吸附、XRD、 NH_3 -TPD 等表征后发现, 引起催化剂失活的主要原因是催化剂表面因积炭所引起的酸性改变。失活催化剂在 $600^\circ C$ 于空气气氛中焙烧 8h 可完全恢复到新鲜催化剂的水平。

关键词: 环己酮肟 Beckmann 重排反应 B_2O_3/TiO_2-ZrO_2 失活与再生
分类号: O643.32

0 引言

与传统的以发烟硫酸为催化剂的均相 Beckmann 重排反应工艺相比, 以固体酸为催化剂的环己酮肟气相 Beckmann 重排反应制己内酰胺的最大优点是不副产硫酸铵, 并解决了设备腐蚀和环境污染等问题^[1]。但该工艺需在高温下进行, 副产物较多, 给产品己内酰胺的精制带来了很大的困难, 所以对催化剂的选择性要求特别高。从目前的研究情况看, B_2O_3/ZrO_2 、CVD 法制备的 B_2O_3/Al_2O_3 和 B_2O_3/SiO_2 氧化物催化剂以及高硅 ZSM-5、In-ZSM-5、 β 、L 型等分子筛催化剂的己内酰胺选择性较高 ($\geq 95\%$)^[2], 已基本能满足要求, 但所有这些催化剂的使用寿命都太短, 从而使得该工艺至今未能实现工业化^[3]。

我们^[4,5]曾系统研究了 B_2O_3/TiO_2-ZrO_2 对环己酮肟气相 Beckmann 重排反应的催化行为。结果表明, B_2O_3/TiO_2-ZrO_2 催化剂不仅具有很高的初活性和己内酰胺选择性, 而且具有较好的稳定性。然而, 一个催化剂要想获得工业应用, 除具有较高的初活性和选择性外, 还必须具有足够长的使用寿命(包括通过适当方法使失活的催化剂得到再生所获得的总寿命)。催化剂的快速失活是目前用于环己酮肟气相 Beckmann 重排反应固体酸催化剂普遍存在的一个严重问题, 也是造成其目前尚无法工业化应用的最

主要原因, 因此, 对催化剂的失活和再生进行研究具有重要的学术和应用价值。但有关这类催化剂的失活原因及再生方法的系统研究, 目前报道的很少^[6,7]。本文通过 N_2 吸附、XRD、 NH_3 -TPD 等多种技术手段, 研究了 B_2O_3/TiO_2-ZrO_2 催化剂的失活原因及其再生方法, 为催化剂的工业应用提供有用的信息。

1 实验部分

B_2O_3/TiO_2-ZrO_2 催化剂(B_2O_3 质量分数为 12%, 载体 TiO_2-ZrO_2 的预焙烧温度为 $500^\circ C$, B_2O_3/TiO_2-ZrO_2 催化剂的活化焙烧温度为 $600^\circ C$) 的制备和环己酮肟气相 Beckmann 重排反应条件参见文献^[4,5]。

将反应 8h 后的 B_2O_3/TiO_2-ZrO_2 催化剂, 在反应温度下用高纯氮吹扫 0.5h, 以除去残留的挥发物, 然后将催化剂取出, 进行各种测试分析。BET 比表面积和孔径分布在 Micromeritics 公司的 ASAP 2000 型物理吸附仪上采用 N_2 吸附法测定。吸附前新鲜催化剂于 $300^\circ C$ 抽真空处理 3h, 失活与再生催化剂于 $100^\circ C$ 抽真空处理 16h, 真空度均为 $< 6.67 \times 10^{-2}$ Pa。催化剂的体相结构和表面酸性的表征方法同文献^[4,5]。

B_2O_3/TiO_2-ZrO_2 催化剂中的水可溶 B_2O_3 含量采用酸碱滴定法测定^[8]。准确称取一定量的催化剂样品, 加蒸馏水在沸腾下处理约 2h, 然后加入 3.5mL

收稿日期: 2002-11-15。收修改稿日期: 2002-12-30。

* 通讯联系人。E-mail: maods@sript.com.cn

第一作者: 毛东森, 男, 35 岁, 博士, 高级工程师; 研究方向: 固体酸催化。

转化糖溶液。用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液滴定至酚酞变为微红色, 然后再加 5 mL 转化糖溶液, 如褪色应重复滴定, 直至加入转化糖溶液后的微红色不退为终点。

催化剂表面积炭量的测定按文献^[9]采用热重法 (TGA) 在美国产 TA-4000 型热分析仪上进行, 空气流速为 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 以 $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率从 40°C 升温至 840°C 。在原始 TG 谱图中, 350°C 以下为脱水失重, $350 \sim 400^\circ\text{C}$ 为水平部分, $400 \sim 700^\circ\text{C}$ 为烧炭失重部分。失重百分数即为催化剂上的积炭量 (w):

$$w = (M_1 - M_2) / M_1 \times 100\%$$

式中, M_1 为脱水后积炭催化剂的质量, M_2 为烧炭后催化剂的质量。

催化剂的再生: 将反应 8 h 后的催化剂, 先在反应温度下用高纯氮吹扫 0.5 h, 然后在反应器中于 600°C 空气气氛 (流速为 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) 下原位焙烧 8 h。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的活性和选择性

图 1 为 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化剂在环己酮肟气相 Beckmann 重排反应中的活性 (以环己酮肟的转化率表示) 和己内酰胺选择性随反应时间的变化情况。由图 1 可见, 在反应初始的 4 h 内, 环己酮肟的转化率一直维持在 100%, 但随反应时间的进一步延长而逐渐降低, 当反应至第 8 h 时环己酮肟的转化率已

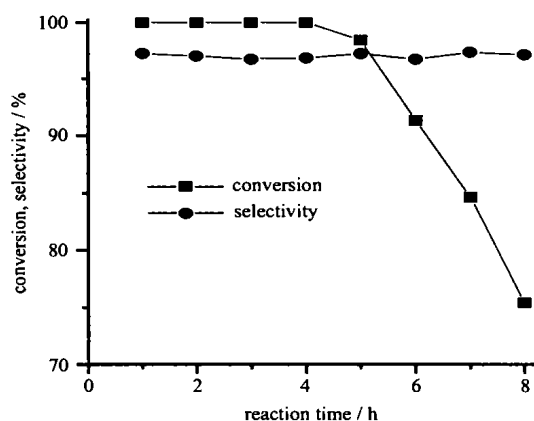


图 1 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化剂活性和选择性随反应时间的变化

Fig. 1 Change in activity and selectivity with reaction time over $\text{B}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ catalyst

下降至 75.4%。该结果表明, 与其它固体酸催化剂类似, $\text{B}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化剂用于环己酮肟气相 Beckmann 重排反应时也表现出较快的失活。另外, 图 1 的结果还表明, 虽然 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化剂的活性随着反应的不断进行而逐渐降低, 但己内酰胺的选择性却基本不变, 这表明 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化剂的失活是非选择性的。在研究 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ^[10]、 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ ^[11] 和 H-ZSM-5^[12] 等催化剂时也曾发现类似的现象。

2.2 反应及再生前后催化剂物化性能的变化

2.2.1 结构和体相结构

新鲜、失活及再生的 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化剂的 BET 比表面积、最可几孔径 (D_p) 及孔径分布测定结果分别见表 1 和图 2。由此可见, 反应及再生前后催化剂的比表面积、孔径大小和孔径分布均无显著的差别。

表 1 催化剂的比表面积和最可几孔径

Table 1 BET Surface Area and the Most Probable Pore Size of $\text{B}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ Catalysts

catalyst	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	D_p / nm
fresh	20.08	32.5
deactivated	19.21	31.0
regenerated	21.42	31.3

图 3 给出了新鲜、失活及再生后的 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化剂的 XRD 图谱。结果表明, 三者的晶相结构几乎完全相同, 说明该催化剂在反应及再生过程中其晶相结构均未受到明显的影响。

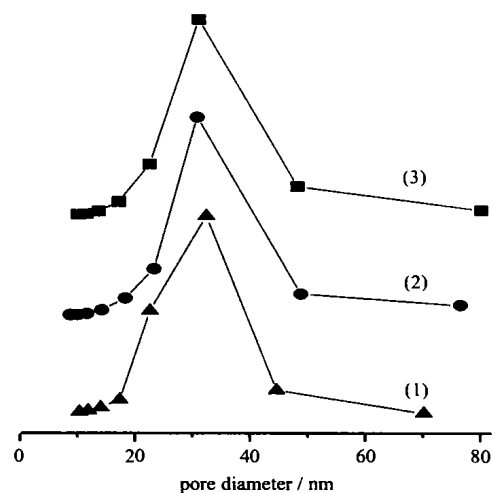
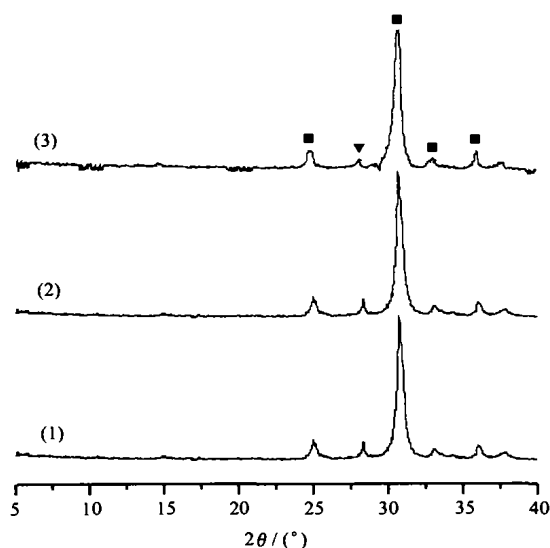


图 2 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化剂的孔径分布曲线

Fig. 2 Pore size distributions of $\text{B}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ catalysts
(1): fresh, (2): deactivated, (3): regenerated

图3 B_2O_3/TiO_2-ZrO_2 催化剂的 XRD 图谱Fig. 3 XRD patterns of B_2O_3/TiO_2-ZrO_2 catalysts

(1): fresh, (2): deactivated, (3): regenerated
 ■: $ZrTiO_4$; ▼: B_2O_3

Sato 等^[13]在研究 B_2O_3/SiO_2 催化剂时认为, 晶型 B_2O_3 的熔化和烧结可同时引起催化剂活性和选择性的降低。但从上述的 XRD 结果可见, B_2O_3/TiO_2-ZrO_2 催化剂经反应 8h 后, 虽然其反应活性已明显降低, 但其晶型结构却未发生任何变化。该结果表明, B_2O_3/TiO_2-ZrO_2 催化剂的反应性能与 B_2O_3 的晶型结构之间并无必然的联系, 这与我们在研究不同 B_2O_3 含量的 B_2O_3/TiO_2-ZrO_2 催化剂的结构与其反应性能间的关系时所得到的结论相一致^[14]。

2.2.2 B_2O_3 含量

Colorio 等^[15]的研究表明, 当焙烧温度为 600℃ 时, 经连续的吸水和脱水处理后, B_2O_3/Al_2O_3 催化剂中的 B_2O_3 含量并未减少。Sato 等^[16]在研究用于环己酮肟气相 Beckmann 重排反应的 B_2O_3/Al_2O_3 时发现, 催化剂经 500℃ 焙烧后其 B_2O_3 含量并未减少。徐柏庆等^[17, 18]在研究 B_2O_3/ZrO_2 催化剂时, 也未发现 B_2O_3 含量在反应及再生过程中有显著的变化。由此可见, 负载型 B_2O_3 催化剂中的 B_2O_3 是可以稳定存在的。然而, Curtin 等^[6, 19]在研究 B_2O_3/Al_2O_3 催化环己酮肟气相 Beckmann 重排反应时却发现, 虽然催化剂中 B_2O_3 的总含量在反应及再生过程中没有发生明显变化, 但水可溶的 B_2O_3 含量却明显减小。在新鲜催化剂中, 水可溶 B_2O_3 含量占 B_2O_3 总含量的 97%, 而在再生后的催化剂中水可溶 B_2O_3 含量仅占

B_2O_3 总含量的 70%。据此, 他们认为催化剂中水可溶的 B_2O_3 在反应及再生过程中转变成水不可溶的 B_2O_3 也是造成 B_2O_3/Al_2O_3 催化剂失活的一个重要原因。

为了解在反应及再生过程中, B_2O_3/TiO_2-ZrO_2 催化剂中的 B_2O_3 是否也发生了上述变化, 我们对其水可溶 B_2O_3 含量进行了测定。但在实验过程中, 却发现了这样有趣的现象, 即催化剂中的水可溶 B_2O_3 含量与催化剂的焙烧温度有密切的关系。表 2 给出了经不同温度焙烧而制备的新鲜 B_2O_3/TiO_2-ZrO_2 催化剂中水可溶 B_2O_3 含量的测定结果。

表2 焙烧温度对 B_2O_3/TiO_2-ZrO_2 中水可溶 B_2O_3 含量的影响Table 2 Influence of Calcination Temperature on B_2O_3 Content in the Water Soluble Form

calcination temperature/℃	water soluble boron as B_2O_3 /%	percentage of B_2O_3 in the water soluble form/%
350	11.35	94.6
500	9.98	83.2
600	6.94	57.8

上述测定结果表明, 随着催化剂活化焙烧温度的升高, B_2O_3/TiO_2-ZrO_2 中的水可溶 B_2O_3 含量逐渐降低。但催化反应结果却表明, 当焙烧温度由 500℃ 升高到 600℃ 时, B_2O_3/TiO_2-ZrO_2 催化剂的活性稳定性得到了显著改善^[5]。由此可以认为 B_2O_3/TiO_2-ZrO_2 催化剂的反应性能与其水可溶 B_2O_3 含量之间并无必然的联系, 所以, 也无法得出催化剂中的 B_2O_3 由水可溶变为水不可溶是造成催化剂失活原因之一的结论。

2.2.3 表面酸性

图 4 示出了新鲜、反应及再生后的 B_2O_3/TiO_2-ZrO_2 催化剂的 NH_3 -TPD 测试结果。可以看出, 催化剂经反应后, 其 NH_3 脱附峰面积明显减小, 表明催化剂的总酸量减少。但 NH_3 脱附峰的形状基本相似, 表明催化剂的酸强度分布未发生明显变化, 经计算, 其中等强度酸位(以 NH_3 -TPD 的脱附温度为 200~350℃ 计)的酸量占总酸量的比例几乎未变(均为约 90%)。上述 NH_3 -TPD 测试结果表明, 催化剂失活后虽然其酸强度分布未发生明显变化, 但因其表面的总酸量显著减少, 所以, 其中等强度酸位的酸量也相应减少。由于 B_2O_3/TiO_2-ZrO_2 催化剂的反应活性和选择性分别与中等强度酸位酸量及其占总酸量的百分率有较好的对应关系^[14], 故虽然环己酮肟的转化率明显降低, 但己内酰胺的选择性却基本不变。失

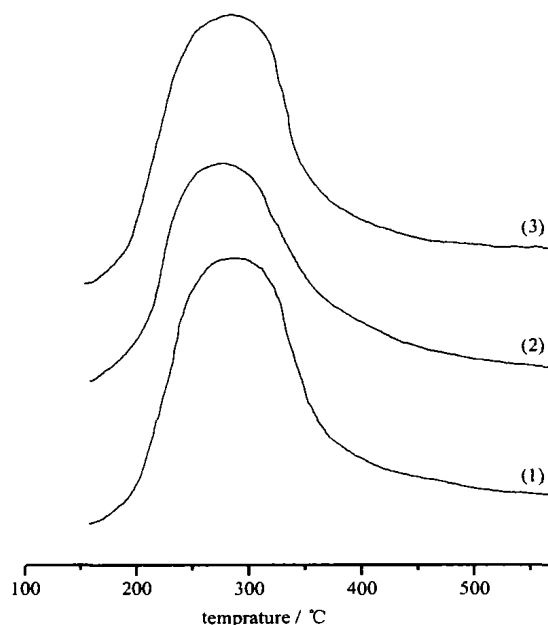


图 4 B_2O_3/TiO_2-ZrO_2 催化剂的 NH_3 -TPD 图谱
Fig. 4 NH_3 -TPD profiles of the B_2O_3/TiO_2-ZrO_2 catalysts
(1): fresh, (2): deactivated, (3): regenerated

活催化剂经再生处理后,其 NH_3 脱附峰面积几乎完全恢复到新鲜催化剂的水平。上述结果表明, B_2O_3/TiO_2-ZrO_2 催化剂的失活很可能是由反应过程中所生成的积炭覆盖了催化剂的活性中心(酸性位)而造成的,经再生除去积炭后,被积炭所覆盖的酸性位又重新暴露出来,同时催化剂的反应性能得到了完全恢复。

2.3 积炭量的测定

采用连续微反的方法,分别制得了反应时间为 2h、4h、6h 和 8h 的 B_2O_3/TiO_2-ZrO_2 催化剂的积炭样品,并用热重法分别测定了它们的积炭量。积炭量随反应时间的变化关系如图 5 所示。

由图 5 可以看出,在反应初始的 4h 内, B_2O_3/TiO_2-ZrO_2 催化剂表面的积炭量较少 (< 1.3%),此时催化剂的反应活性也未出现明显降低,表明,此时催化剂表面的积炭量尚低于其容炭能力。随反应的进一步进行,催化剂表面的积炭量逐渐增大,并超过了其容炭能力的范围,从而导致催化剂的活性相应降低。积炭主要由反应产物己内酰胺的聚合而成,也可以通过反应副产物苯胺和环己酮的反应而生成,上述两种副产物首先生成 Schiff 碱,所生成的碱再与环己酮通过 Mannich 反应进一步缩合生成聚合物^[6]。

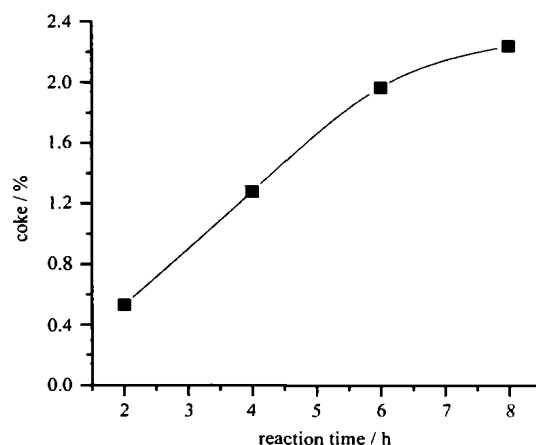


图 5 B_2O_3/TiO_2-ZrO_2 上积炭量与反应时间的关系
Fig. 5 Relationship between the amount of coke over B_2O_3/TiO_2-ZrO_2 catalyst and reaction time

2.4 催化剂的再生

上述结果表明, B_2O_3/TiO_2-ZrO_2 催化剂经连续反应 8h 后,其活性已明显降低,可见催化剂的再生不可避免。为考察再生条件对 B_2O_3/TiO_2-ZrO_2 催化剂反应性能的影响,将失活的催化剂于反应管中通空气经不同的温度和时间原位焙烧再生后,再测定其催化反应性能,结果见表 3。

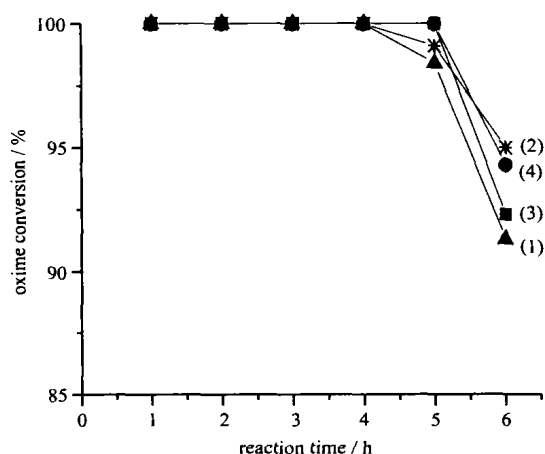
表 3 再生条件对 B_2O_3/TiO_2-ZrO_2 催化性能的影响
Table 3 Influence of Calcination Temperature and Time on Activity of B_2O_3/TiO_2-ZrO_2 Catalyst

temperature/time /($^{\circ}C/h$)	oxime conversion/% [*]	lactam selectivity/% [*]
500/16	82.5	97.1
600/4	79.6	96.8
600/8	95.0	97.0

^{*} Reaction time = 6h.

由表 3 可见,失活催化剂的反应活性只有经足够高的温度和足够长的时间焙烧再生才能得到完全恢复。实验中发现,只有在焙烧温度 $\geq 600^{\circ}C$ 下再生,失活催化剂表面的积炭才能被彻底烧掉,催化剂的颜色也由黑色恢复到新鲜时的白色。图 6 给出了新鲜及第一次、第二次和第三次再生后的 B_2O_3/TiO_2-ZrO_2 催化剂上环己酮肟转化率随反应时间的变化情况。结果表明,经连续三次失活、再生过程, B_2O_3/TiO_2-ZrO_2 催化剂的活性基本不变,表明该催化剂具有较好的再生性能。

关于造成环己酮肟气相 Beckmann 重排反应固体酸催化剂失活的主要原因,多数作者认为是积

图6 B_2O_3/TiO_2-ZrO_2 催化剂的再生性能Fig. 6 Regeneration ability of B_2O_3/TiO_2-ZrO_2 catalyst

(1): fresh, (2): 1st regeneration,

(3): 2nd regeneration, (4): 3rd regeneration

炭^[6, 20], 但也有认为是碱性含氮反应副产物的中毒吸附^[21]。Albers 等^[7]则认为反应所生成的含氮不饱和和腈类化合物在分子筛孔道内发生开环反应生成聚合物, 从而堵塞分子筛孔道, 是造成 B-MFI 分子筛催化剂失活的最主要原因。对于负载型氧化物催化剂, 其活性物种的流失^[22]或变化^[16, 23]也可能是导致其失活的主要原因。根据以上对失活和再生催化剂物化性能表征和积炭量的测定结果以及失活催化剂再生性能的考察, 我们认为引起 B_2O_3/TiO_2-ZrO_2 催化剂活性下降 (失活) 的最主要原因是积炭, 其理由如下: (1) 反应后催化剂的颜色已从新鲜时的白色变为深黑色, 表明催化剂表面有大量的积炭存在; (2) 与惰性气体 (He 、 N_2 等) 相比, 以酸性气体 CO_2 作载气对催化剂的活性稳定性并无任何改善作用^[24], 据此可排除碱性含氮化合物的中毒吸附是造成催化剂失活的主要原因; (3) 随着反应的不断进行, 催化剂表面的积炭量与活性降低值之间有良好的对应关系, 即随着积炭量的增加, 反应活性逐渐降低; (4) 经烧炭再生后, 催化剂的反应活性完全恢复到新鲜催化剂的水平。

积炭引起催化剂的失活有两种可能的途径, 即覆盖催化剂的活性中心和造成孔的堵塞从而影响反应物和产物的扩散。前面的 N_2 吸附表征结果表明, 反应前后 B_2O_3/TiO_2-ZrO_2 催化剂的比表面积和孔径大小及其分布均未发生明显的变化, 而 NH_3 -TPD 测试结果却表明, 催化剂经反应后其酸量明显减少。

据此, 可以认为积炭是通过覆盖催化剂的活性中心 (酸性位), 阻止反应物与活性中心的接触, 从而导致催化剂活性的降低。

3 结 论

(1) 引起 B_2O_3/TiO_2-ZrO_2 催化剂失活的主要原因是其表面的积炭覆盖了反应的催化活性中心 (酸性位)。

(2) 失活催化剂经原位再生 (于 $600^\circ C$ 下空气气氛中焙烧 8h) 后, 其催化性能可完全恢复到新鲜催化剂的水平, 表明 B_2O_3/TiO_2-ZrO_2 催化剂是一个对环己酮肟气相 Beckmann 重排反应非常有效而且再生性能较好的催化剂体系。

(3) 催化剂中的水可溶 B_2O_3 含量与催化剂的失活之间并无必然的联系。

参 考 文 献

- [1] MAO Dong-Sen (毛东森), LU Guan-Zhong (卢冠忠), CHEN Qing-Ling (陈庆龄), LU Wen-Kui (卢文奎) *Shiyou Huagong (Petrochemical Technology)*, **2001**, **30**(2), 152.
- [2] MAO Dong-Sen (毛东森), LU Guan-Zhong (卢冠忠), CHEN Qing-Ling (陈庆龄), LU Wen-Kui (卢文奎), XIE Zai-Ku (谢在库) *Gongye Cuihua (Ind. Catal.)*, **1999**, **7**(3), 3.
- [3] MAO Dong-Sen (毛东森), LU Guan-Zhong (卢冠忠), CHEN Qing-Ling (陈庆龄), LU Wen-Kui (卢文奎), XIE Zai-Ku (谢在库) *Huagong Jinzhan (Chem. Ind. Eng. Prog.)*, **2000**, **19**(3), 25.
- [4] MAO Dong-Sen (毛东森), LU Guan-Zhong (卢冠忠), CHEN Qing-Ling (陈庆龄), XIE Zai-Ku (谢在库), ZHANG Yu-Xian (张玉贤) *Cuihua Xuebao (Chin. J. Catal.)*, **2002**, **23**(1), 9.
- [5] MAO Dong-Sen (毛东森), LU Guan-Zhong (卢冠忠), CHEN Qing-Ling (陈庆龄), ZHANG Yu-Xian (张玉贤) *Fenzi Cuihua (Chin. J. Mol. Catal.)*, **2002**, **16**(3), 223.
- [6] Curtin T., McMonagle J. B., Ruwet M., Hodnett B. K. *J. Catal.*, **1993**, **142**, 172.
- [7] Albers P., Seibold K., Haas T., Prescher G., Hölderich W. F. *J. Catal.*, **1998**, **176**, 561.
- [8] Anal. Chem. Group, Chem. Depart., Hangzhou Univ. (杭州大学化学系分析化学教研室) *Manual for Analytic Chemistry, Vol. 2, Second Edition* (分析化学手册 (第二分册), 第二版), Beijing: Chemical Industry Press, **1997**.
- [9] TIAN Bing-Lun (田丙伦), LIU Hong-Mei (刘红梅), SU

- Ling-Ling (苏玲玲), SHU Yu-Ying (舒玉瑛), XU Yi-De (徐奕德) *Cuihua Xuebao (Chin. J. Catal.)*, **2001**, **22** (2), 124.
- [10] Curtin T., McMonagle J. B., Hodnett B. K. *Appl. Catal. A*, **1992**, **93**, 91.
- [11] CHENG Shi-Biao (程时标), XU Bo-Xing (徐柏庆), JIANG Shan (蒋山), TIAN Fu-Ping (田福平), CAI Tian-Xi (蔡天锡), WANG Xiang-Sheng (王祥生) *Cuihua Xuebao (Chin. J. Catal.)*, **1996**, **17**(6), 512.
- [12] Yashima T., Oka N., Komatsu T. *Catal. Today*, **1997**, **38**, 249.
- [13] Sato S., Urabe K., Izumi Y. *J. Catal.*, **1986**, **102**, 99.
- [14] MAO Dong-Sen (毛东森), CHEN Qing-Ling (陈庆龄), LU Guan-Zhong (卢冠忠) *Wuji Huaxue Xuebao (Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2002**, **18**(11), 1086.
- [15] Colorio G. C., Auroux A., Bonnetot B. *J. Therm. Anal.*, **1992**, **38**, 2565.
- [16] Sato S., Hasebe S., Sakurai H., Urabe K., Izumi Y. *Appl. Catal.*, **1987**, **29**, 107.
- [17] Xu B. Q., Cheng S. B., Zhang X., Zhu Q. M. *Catal. Today*, **2000**, **63**, 275.
- [18] YIN Shuang-Feng (尹双凤), XU Bo-Xing (徐柏庆), ZHU Qi-Ming (朱起民) *Cuihua Xuebao (Chin. J. Catal.)*, **2001**, **22**(5), 494.
- [19] Curtin T., Hodnett B. K. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1993**, **78**, 535.
- [20] Takahashi T., Ueno K., Kai T., Can. J. Chem. Eng., **1991**, **69**, 1096.
- [21] Aucejo A., Burguet M. C., Corma A., Fornes V. *Appl. Catal.*, **1986**, **22**, 187.
- [22] Ushikubo T., Wada K. *J. Catal.*, **1994**, **148**, 138.
- [23] Kob N., Drago R. S. *Catal. Lett.*, **1997**, **49**, 229.
- [24] MAO Dong-Sen (毛东森), CHEN Qing-Ling (陈庆龄), LU Guan-Zhong (卢冠忠) *Cuihua Xuebao (Chin. J. Catal.)*, **2002**, **23**(5), 443.

Deactivation and Regeneration of B_2O_3/TiO_2-ZrO_2 Catalyst for Vapor-Phase Beckmann Rearrangement of Cyclohexanone Oxime

MAO Dong-Sen^{*.1} LU Guan-Zhong² CHEN Qing-Ling^{1,2}

(¹ Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, SINOPEC, Shanghai 201208)

(² Research Institute of Industrial Catalysis, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

The deactivation and regeneration of B_2O_3/TiO_2-ZrO_2 catalyst for the vapor-phase Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime to ϵ -caprolactam were studied by using adsorption of nitrogen, X-ray powder diffraction and temperature-programmed desorption of ammonia (NH_3 -TPD) techniques. The results indicated that the crystal structure, BET surface area and pore size distribution of the catalyst were retained after reaction. A comparison of the ammonia TPD profiles of the fresh and the used catalysts revealed a significant decrease in the number of acid sites, while the fraction of intermediate strength acids which were characterized by desorption of adsorbed ammonia between 200°C and 300°C changed scarcely. There was a direct relationship between the amount of coke which was formed on the catalyst and the decline in catalytic activity. These results suggested that the most possible reason for the catalyst deactivation is the coke deposition on the surface of catalyst, which leads to the coverage of the active sites. The catalyst deactivation could not attributed to the conversion of water soluble boron to water insoluble boron species. The catalytic activity can be recovered after calcining the deactivated catalyst in air at 600°C for eight hours.

Keywords: cyclohexanone oxime Beckmann rearrangement B_2O_3/TiO_2-ZrO_2
deactivation and regeneration