

磷对 TiO₂/MCM-41 催化环己胺无溶剂氧化制备环己酮肟的调变作用

钟哲浩, 张 聪, 陈 青, 刘水林*
(湖南工学院 化学与环境工程学院, 湖南 衡阳 421002)

摘要: 采用液相水解法制备了 TiPO/MCM-41 系列催化剂, 通过 BET、FT-IR、XRD、XPS、SEM 和 TEM 技术对催化剂的结构和组成进行了表征, 进一步研究了其在环己胺无溶剂氧化制备环己酮肟中的催化性能, 并探讨了环己胺液相氧化的催化机理。结果表明, TiPO/MCM-41 表面的钛羟基是催化氧化环己胺的活性中心, 当反应温度为 90 °C、压力为 1.0 MPa、时间为 5 h 和催化剂用量为 0.3 g 时, 胺转化率为 59.0%, 肟选择性为 87.9%, 显示出不错的催化活性和重复使用性, 为环己酮肟的高效制备提供了一种绿色路线, 有一定的工业应用潜力。

关键词: 环己酮肟; 无溶剂; 催化氧化; 环己胺; TiPO/MCM-41

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2024.04.006

环己酮肟是工业生产 ϵ -己内酰胺的重要有机化学中间体, 广泛用于尼龙-6 和塑料的生产^[1]。目前, 环己酮肟的工业生产方法主要包括环己酮-羟胺法^[2]、环己酮肟化法^[3-4]和环己烷光亚硝化法^[5]。然而, 由于高能耗和强腐蚀性的缺点, 光亚硝化法已停止生产。尽管环己酮-羟胺法是最成熟和稳定的, 但羟胺盐的合成过程非常复杂, 存在反应条件苛刻、生产成本低、操作困难、环境污染严重等问题, 目前只有少数企业采用该工艺制备环己酮肟。为了简化路线并提高肟化过程的原子利用率, 意大利 Enichem 公司开发了环己酮肟化法, 即环己酮与氨气、双氧水在钛硅分子筛上直接肟化反应制备环己酮肟^[6] (如图 1 所示)。目前, 大多数企业都采用此方法生产环己酮肟。与环己酮-羟胺法相比, 环己酮肟化法具有生产工艺短、投资少的优点, 但仍有一些重要的技术和工艺问题需要改进和解决。首先, 作为原料的环己酮, 无论是由环己烯酯化还是环己烷氧化制备, 都需要经过环己醇的催化转化以及环己醇与环己酮的分离。由于环己醇脱氢受热力学平衡的限制, 无法完全转化为环己酮, 且环己醇与环己酮的沸点

比较接近, 分离能耗高。其次, 环己酮肟化过程需要消耗大量的双氧水, 会导致废水处理成本的增加。最后, 该方法中使用的亚微米 TS-1 催化剂难以分离, 导致投资和操作成本高。因此, 开发一种简单、环保、低成本、高选择性的环己酮肟生产方法受到了研究者的极大关注。随着环己醇或 KA 油胺化制备环己胺的发展^[7], 环己胺氧化法被认为很有前途, 已引起了学者们的广泛关注。

近年来, 一些学者对环己胺选择性氧化制备环己酮肟进行了报道。氧化剂主要包括烷基氢过氧化物^[8]、双氧水^[9]和分子氧^[10-12]。其中, 分子氧作为一种绿色、廉价的氧化剂在工业生产中更具优势。因此, 一些研究人员专注于分子氧氧化环己胺, 特别是催化剂的设计。在环己胺气相氧化方面, WO₃/ γ -Al₂O₃ 催化环己胺氧化的效果较好, 胺转化率约为 20%, 肟选择性最高可达 70%^[13-14], 但催化剂很易失活; 介孔硅胶和 SBA-15 可利用表面丰富的硅羟基催化氧化环己胺, 对环己酮肟选择性高, 且催化剂可长时间使用^[15-16], 但催化剂成本较高、催化活性低。与此同时, 研究者在环己胺的液相氧化方面也做了

收稿日期: 2024-03-28; 修回日期: 2024-05-21.

基金项目: 湖南省教育厅科学研究项目 (22A0631); 湖南省自然科学基金 (2024JJ7127); 国家级大学生创新创业训练计划项目 (202211528032) (Hunan Provincial Department of Education Scientific Research Project(22A0631); The Natural Science Foundation in Hunan Province(2024JJ7127); National College Student Innovation and Entrepreneurship Training Program Project(202211528032)).

作者简介: 钟哲浩 (2003-), 男, 本科, 主要研究方向为绿色催化, E-mail: 1375636648@qq.com (Zhong Zhe-hao (2003-), male, undergraduate, bachelor degree candidate, mainly engaged in the research of green catalysis, E-mail: 1375636648@qq.com).

* 通信联系人, E-mail: shuilin89@126.com.

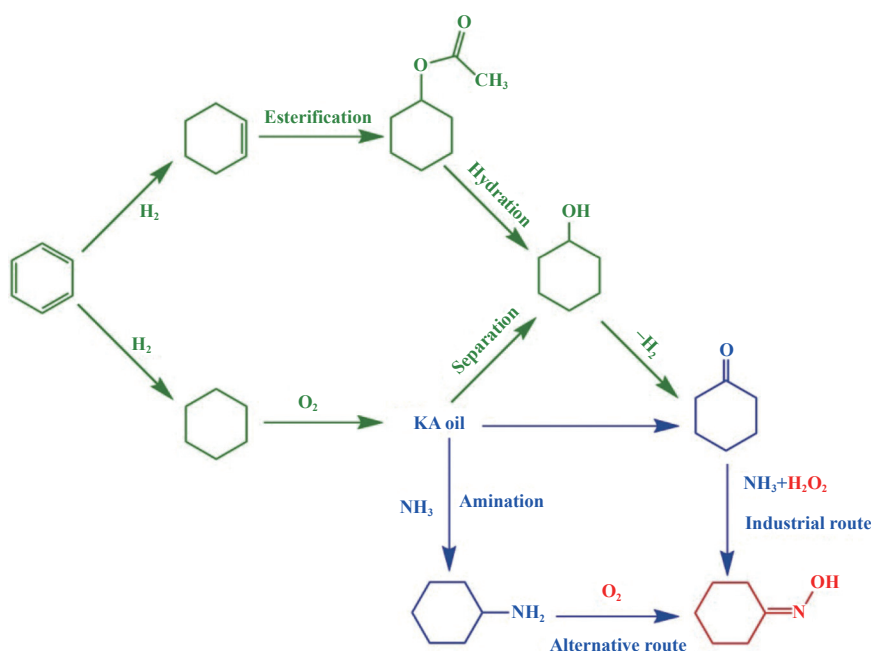


图1 环己酮肟的合成路线

Fig.1 The synthesis routes of cyclohexanone oxime

一些探索, 研究表明在一定的条件下可以高效合成环己酮肟。例如, Suzuki 等^[17-18]以昂贵的 WO₃/Al₂O₃-DPPH 为复合催化剂, 在 80 °C 密闭条件下反应 4 h, 胺转化率可达 59%, 肟选择性高达 95%。Klitgaard 等^[19]提出以正癸烷为溶剂, TiO₂ 催化环己胺在 80 °C 下反应 24 h, 胺转化率为 16%, 肟选择性达到 70%。已报道研究中均选择了使用溶剂, 在反应结束后还需将产物和溶剂分离, 工艺复杂、成本高, 不利于工业生产。

鉴于低成本和绿色生产的要求, 开发一种无溶剂高效绿色合成环己酮肟的方法已变得非常迫切。目前, TiO₂ 基催化剂已被证明在无溶剂绿色合成环己酮肟中具有不错的催化效率, 且肟选择性接近 90%^[20-23]。我们成功地制备了一种负载型磷酸改性的 TiO₂ 基催化剂, 即 TiPO/MCM-41, 探讨磷对 TiO₂/MCM-41 催化环己胺无溶剂氧化制备环己酮肟的调变作用。本法可解决有机溶剂难处理及催化剂制备困难等问题, 为环己酮肟的绿色高效制备提供依据。

1 实验部分

1.1 试剂

MCM-41 购于天津元立化工有限公司, 属于全硅型, 脱模; 氧气购于湖南蓝旗格气体有限公司; 环己胺、钛酸丁酯和磷酸 (85%) 等试剂均为麦克林化学试剂。

1.2 TiPO/MCM-41 的制备

采用钛酸丁酯为钛源的液相水解法制备 TiPO/MCM-41。将 1.8 g 钛酸丁酯加入一定量乙醇中, 所得混合液记作 A 液; 将 0.3 g 磷酸和 1.4 g MCM-41 混合加入到一定量水中, 并维持温度为 90 °C, 所得混合液记作 B 液; 在剧烈搅拌下, 将 A 液缓慢滴加入 B 液中, 滴完继续搅拌 0.5 h, 再缓慢滴加适量的氨水, 直至混合体系的 pH 值稳定在 7 左右。继续搅拌 1 h 后, 将其过滤, 并多次水洗, 再将白色滤饼干燥过夜, 最后将其置于 500 °C 焙烧 4 h, 所得白色固体粉末 (Ti : P 为 2) 记作 30%TiPO/MCM-41。

1.3 催化材料的表征

BET 表征采用美国康塔 NOVA-2200e 型 N₂ 物理吸附-脱附分析仪进行测试。FT-IR 表征采用 Thermo Nicolet IS5 型红外光谱仪进行测试, 扫描范围为 400~4 000 cm⁻¹。Py-FT-IR 表征采用 Thermo fisher Nicolet iS50 型红外光谱仪进行测试, 扫描范围为 1 400~1 800 cm⁻¹。XRD 表征采用日本理学 Rigaku D/Max 2550VB+18kW 型 X 射线衍射仪进行测试, 以单射源 Cu Kα 靶管 (λ=0.154 18 nm) 为衍射源, 测试范围 2θ 为 10°~80°。XPS 表征采用 Thermo ESCALAB 250XI 型 X 射线光电子能谱仪进行测试。SEM 表征采用日立 HITACHI SU8010 型扫描电镜仪进行分析。TEM 表征采用日本电子 JEM-2100F 型高分辨透射电镜仪进行分析。

1.4 TiPO/MCM-41 氧化环己胺

1) 将一定量的 TiPO/MCM-41 和 10 g 环己胺 (CHA) 投入耐压釜式反应器中, 设置反应温度, 并搅拌; 2) 加热至设定温度后, 持续通入一定压力的氧气; 3) 反应达到设定时间后, 用乙醇溶解熔融状的产物, 称重; 4) 过滤, 收集催化剂和滤液. 采用带有 FID 检测器的 GC-2030 对滤液进行分析, 以甲苯为内标物, 定量测定环己胺和产物的含量. TiPO/MCM-41 催化环己胺氧化反应如图 2 所示, 主要产物为环己酮肟 (CHO), 环己酮 (CH), 硝基环己烷 (NCH) 和亚胺 (CCA), 其他产物主要为环己亚胺, *N*-环己醇环己亚胺和 *N*-苯环己亚胺. 胺转化率和产物选择性根据公式 (1)–(3) 计算, 低沸点副产物的选择性计算与式 (2) 类似, 其它高沸点副产物的选择

性计算与式 (3) 类似.

$$\text{Conv. (CHA, \%)} = \frac{n(\text{CHA}_{\text{reacted}})}{n(\text{CHA}_{\text{added}})} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{Sel. (CHO, \%)} = \frac{n(\text{CHO})}{n(\text{CHA}_{\text{reacted}})} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{Sel. (CCA, \%)} = \frac{2n(\text{CCA})}{n(\text{CHA}_{\text{reacted}})} \times 100\% \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 P 对 TiO₂/MCM-41 催化性能的调变作用

据报道, Ti 基催化剂在环己胺的选择性氧化中表现出一定的催化性能^[20–23]. 为了进一步提高催化性能, 我们制备了一系列 TiPO 和负载型 TiPO/MCM-41 催化剂用于环己胺的无溶剂氧化. 由表 1 可知, 与无

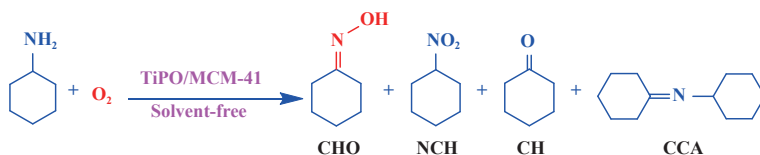


图 2 TiPO/MCM-41 催化氧化环己胺

Fig.2 Cyclohexylamine oxidation catalyzed by TiPO/MCM-41

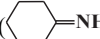
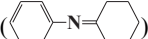
表 1 TiPO 和 TiPO/MCM-41 对环己胺无溶剂氧化的催化活性^a

Table 1 Catalytic activity of TiPO and TiPO/MCM-41 on the nonsolvent oxidation of cyclohexylamine^a

Catalyst	Conversion/ %	Selectivity/%				
		CHO	CH	NCH	CCA	Other ^b
None	7.3	24.0	2.3	1.1	61.5	11.1
MCM-41	22.5	40.5	3.6	1.6	32.5	21.8
TiO ₂	42.7	79.2	1.8	3.5	8.2	7.3
TiPO (Ti : P=1 : 1)	46.2	80.5	2.0	4.7	6.3	6.5
TiPO (Ti : P=2 : 1)	53.0	83.0	1.7	5.9	3.8	5.6
TiPO (Ti : P=3 : 1)	53.9	81.4	2.6	6.8	4.1	5.1
TiPO (Ti : P=2 : 1) ^c	29.5	76.8	2.5	2.1	13.2	5.4
30%P ₂ O ₅ /MCM-41	25.1	66.5	2.1	6.6	19.7	5.1
30%TiO ₂ /MCM-41	57.6	81.6	1.6	7.3	3.6	5.9
10%TiPO/MCM-41 ^d	61.5	85.8	4.0	4.4	2.0	3.8
30%TiPO/MCM-41	59.0	87.9	3.7	3.2	1.7	3.4
50%TiPO/MCM-41 ^e	52.3	82.4	4.6	5.5	1.8	5.7
30%TiPO/MCM-41 ^f	8.2	61.2	2.4	1.2	32.4	2.8

a. Reaction conditions: CHA 10 g, O₂ 1.0 MPa, catalyst 0.3 g, temperature 90 °C and time 5 h. CHA, CHO, CH, NCH and CCA stand

for cyclohexylamine, cyclohexanone oxime, cyclohexanone, nitrocyclohexane and cyclohexyl-cyclohexylidene-amine respectively;

b. Other byproducts are cyclohexylimine () and *N*-benzene-cyclohexylidene-amine (

c. Amount of TiPO is 0.09 g; d. Amount of catalyst is 0.9 g; e. Amount of catalyst is 0.18 g;

f. Silylated 30%TiPO/MCM-41 using a trimethylchlorosilane agent.

催化剂的反应结果相比, 所有催化剂催化环己胺无溶剂氧化生成环己酮肟均显示相对较高的活性. 随着 TiO_2 被不同量的磷酸改性, TiPO 催化剂的催化性能进一步增强. 尤其 Ti 与 P 摩尔比为 2 : 1 时, 催化性能最佳, 此时, 胺转化率为 53.0%, 肟选择性为 83.0%. 为了确定 P 对 $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$ 催化性能的调变作用, 分别设计了 MCM-41 负载 TiO_2 、 P_2O_5 和 TiPO 组分, 并考察 30% $\text{P}_2\text{O}_5/\text{MCM-41}$ 、30% $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$ 和 30% $\text{TiPO}/\text{MCM-41}$ 的催化性能. 可以看出, P 对肟选择性的提高有一定的调变作用, 肟选择性从 30% $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$ 的 81.6% 调变为 30% $\text{TiPO}/\text{MCM-41}$ 的 87.9%. 为了进一步提高 TiPO 的催化效率, 将活性组分 TiPO 的绝对量固定为 0.09 g 后进行催化性能对比. 与单一 TiPO 相比, $\text{TiPO}/\text{MCM-41}$ 催化剂可以进一步提高胺转化率和肟选择性. 其中, 30% $\text{TiPO}/\text{MCM-41}$ 表现出最好的性能, 胺转化率为 59.0%, 肟选择性为 87.9%. 这是由于经过负载后活性组分 TiPO 以小颗粒的形式很好地分散在载体上, 并且明显增大了其比表面积, 有利于环己胺分子与活性组分有更大的接触面积. 然而, 随着 TiPO 负载量增加到 50%, 转化率和选择性呈下降趋势, 这可能是因为过多的 TiPO 组分在载体表面形成了局部堆积, 降低了分散度, 从而抑制了其催化作用. 为了证明活性位是 30% $\text{TiPO}/\text{MCM-41}$ 的表面羟基, 采用三甲基氯硅烷试剂进行硅烷化处理, 发现处理后的催化效率明显差些, 转化率从 59.0% 下降到 8.2%. 由此可见, 所制备的 30% $\text{TiPO}/\text{MCM-41}$ 催化环己胺无溶剂氧化反应中, 胺转化率和肟选择性均达到最高值, 显示了相对较好的催化活性, 且 P 对 $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$ 催化性能有一定的调变作用.

2.2 反应参数对催化性能的影响

在单因素分析的条件下, 30% $\text{TiPO}/\text{MCM-41}$ 的催化性能如图 3 所示. 由图 3(a) 知, 胺转化率随温度明显上升, 从 70 °C 时的 27.2% 增加到 100 °C 时的 65.1%. 而肟选择性则先升后降, 在 90 °C 取得最大值 87.9%. 硝基环己烷和环己酮的选择性随温度略有上升, 而亚胺的选择性明显下降, 这可能是因为高温利于 $\text{TiPO}/\text{MCM-41}$ 吸附活化环己胺, 从而促进环己胺的转化. 同时, 亚胺也能进一步转化至环己酮肟^[20], 而低温不利于亚胺快速转化为环己酮肟. 从胺转化率和肟选择性综合考虑, 最佳的反应温度为 90 °C. 反应体系中 O_2 压力对反应的影响如图 3(b)

所示, 胺转化率随 O_2 压力增大而明显提高, 当压力超过 1.0 MPa, 胺转化率提升有限. 这可能是由分子氧的溶解度有限引起的, 密闭空间中, O_2 压力增大有助于更多的分子氧与环己胺接触, 提高传质速率, 有助于环己胺的进一步转化. 当达到平衡转化率时, O_2 压力的增加对促进环己胺转化的能力有限. 而肟选择性随压力呈现先升后降, 当压力达到 1.0 MPa 时, 其选择性达到最高; 硝基环己烷和环己酮的选择性随压力的提高而上升, 同时亚胺的选择性下降趋势明显. 故选择最佳压力为 1.0 MPa. 时间对环己胺无溶剂氧化的影响如图 3(c) 所示, 环己胺液相氧化的反应速率最快时间段集中在前 3 h, 此时胺转化率已达 45.3%. 进一步延长时间, 胺转化率提高不明显, 当反应到 7 h 时胺转化率为 65.6%. 这是由于反应过程中环己胺的浓度降低, 减少了反应物分子的有效碰撞机会, 在反应后期胺转化率已接近平衡转化率, 难以进一步提升. 而肟选择性随时间呈先升后降, 在反应时间为 5 h 时, 其达到最高点 87.9%. 此外, 硝基环己烷和环己酮一直微弱上升, 而亚胺的选择性在反应前期阶段明显较高, 随后明显下降. 这说明亚胺在该反应中作为中间体存在. 我们之前的工作证明, 在环己胺存在下, 环己酮可以快速高效转化为亚胺, 亚胺也能进一步氧化为环己酮肟和环己酮^[24]. 故可选择最佳反应时间为 5 h. 催化剂用量对催化反应非常重要, 用量太少则不能完全体现其催化性能, 使用量太多则会造成催化剂浪费, 还可能诱发其它副反应. 30% $\text{TiPO}/\text{MCM-41}$ 量对环己胺无溶剂氧化的影响如图 3(d) 所示, 随着 30% $\text{TiPO}/\text{MCM-41}$ 量的增加, 胺转化率不断增大, 肟选择性也有所增大, 在用量为 0.3 g 时取得最大值. 继续增加用量, 胺转化率上升不明显, 而肟选择性有点下降. 这可能是因为 $\text{TiPO}/\text{MCM-41}$ 量越多, 越容易与环己胺充分接触, 即提高活化环己胺的几率, 从而有利于环己胺的转化. 但当达到平衡转化率时, 再增加用量对促进环己胺转化的能力有限, 并且过多的催化剂容易产生团聚, 反而可能利于副反应. 另外, 随着 30% $\text{TiPO}/\text{MCM-41}$ 量的增多, 硝基环己烷和环己酮的选择性逐渐提高, 而亚胺的选择性则下降. 所以, 从催化剂使用效率和肟选择性的角度出发, 30% $\text{TiPO}/\text{MCM-41}$ 量为 0.3 g 时是比较合适的. 综上, 在反应温度为 90 °C、压力为 1.0 MPa、时间为 5 h、30% $\text{TiPO}/\text{MCM-41}$ 加入量为 0.3 g 时, 30% $\text{TiPO}/\text{MCM-41}$ 的催化性能最优, 此时胺转化率为 59.0%,

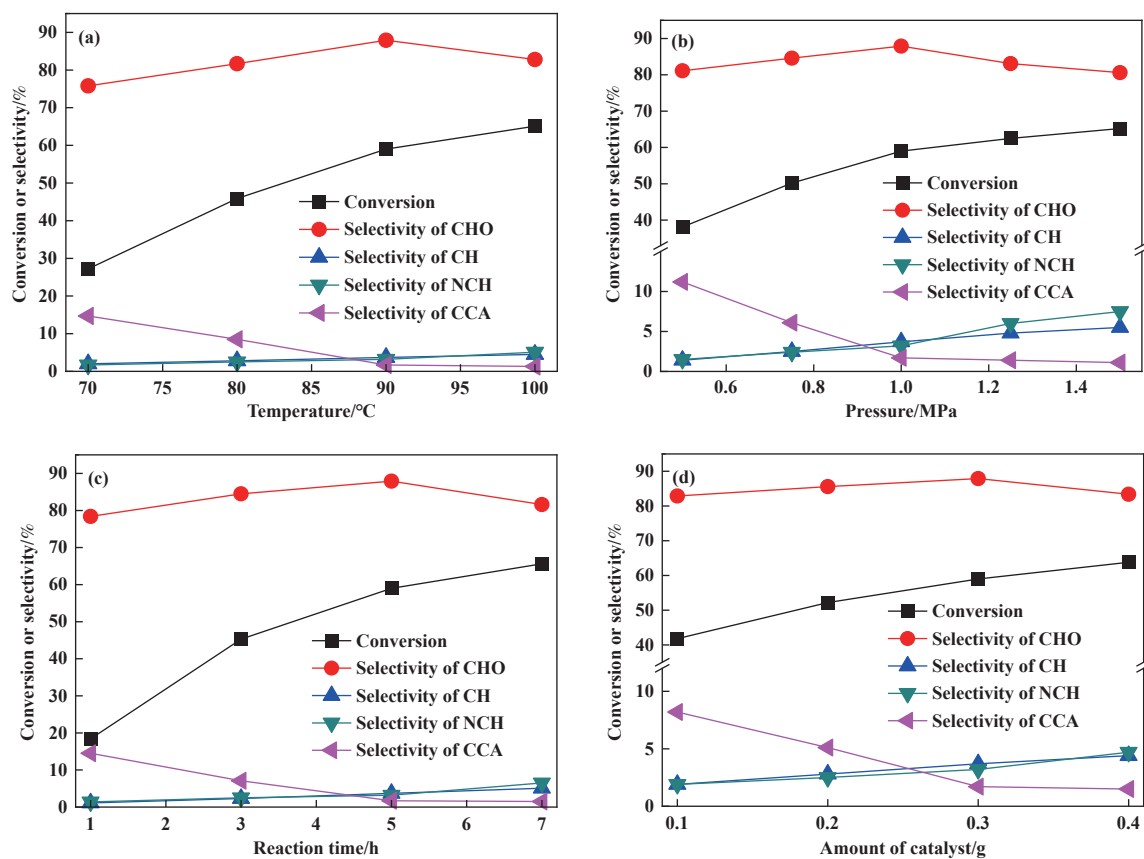


图 3 工艺参数对催化性能的影响

Fig.3 Effects of process parameters for the catalytic performance

(Reaction conditions: (a) Time 5 h, catalyst 0.3 g, O₂ 1.0 MPa; (b) Temperature 90 °C, time 5 h, catalyst 0.3 g; (c) Temperature 90 °C, O₂ 1.0 MPa, catalyst 0.3 g; (d) Temperature 90 °C, O₂ 1.0 MPa, time 5 h)

肟选择性可达 87.9%。

为了进一步理解环己胺氧化反应的动力学性质,我们在温度 343~373 K(70~100 °C) 范围内计算主反应和副反应的反应速率,相应的数据如表 2 所示,主反应和副反应的阿伦尼乌斯公式的拟合如图 4 所示. 根据 Arrhenius 公式 $\ln k = \ln A - E_a/RT$, 能够计算出主反应和副反应的活化能. 计算结果表明,生成目标产物环己酮肟的主反应的活化能为 87.8 kJ·mol⁻¹,生成亚胺等的副反应的活化能为 77.9 kJ·mol⁻¹,这说明分子氧攻击 N—H 键形成环己酮肟与分子氧攻击 α -C—H 键形成环己酮属于平行反应,处于相互竞争的状态. 而随着反应时间的延长,肟选择性明显升高,亚胺的选择性明显下降,则是由于亚胺在反应过程中会进一步氧化为环己酮肟。

在上述结果的基础上,环己胺和分子氧的反应网络示意图如图 5 所示. 在现有条件下,环己胺可以

表 2 不同温度下环己胺氧化主反应和副反应的动力学数据

Table 2 The kinetics parameters for the cyclohexylamine oxidation of the main reaction (R_{main}) and the side reaction (R_{side}) at different temperature

T/K	$10^3/T (K^{-1})$	Yield/%		$10^{-5} Y^a / (mol \cdot s^{-1})$	
		R_{main}	R_{side}	R_{main}	R_{side}
343	2.915	1.70	2.59	5.04	7.27
353	2.833	4.18	5.47	11.73	15.34
363	2.755	9.16	11.37	25.68	31.91
373	2.681	21.72	23.60	60.90	66.22

Reaction conditions: CHA 10 g, O₂ 1.0 MPa, catalyst 0.3 g and time 1 h.

a. $Y (mol \cdot s^{-1}) = \text{Yield} \times n(\text{CHA})/t$, ($n(\text{CHA})$: the mole of CHA, t : time)

直接氧化为环己酮肟作为主反应,也可以氧化为环己酮和硝基环己烷作为副反应. 根据我们之前的研究,不稳定的亚胺可以通过环己胺与环己酮的缩合

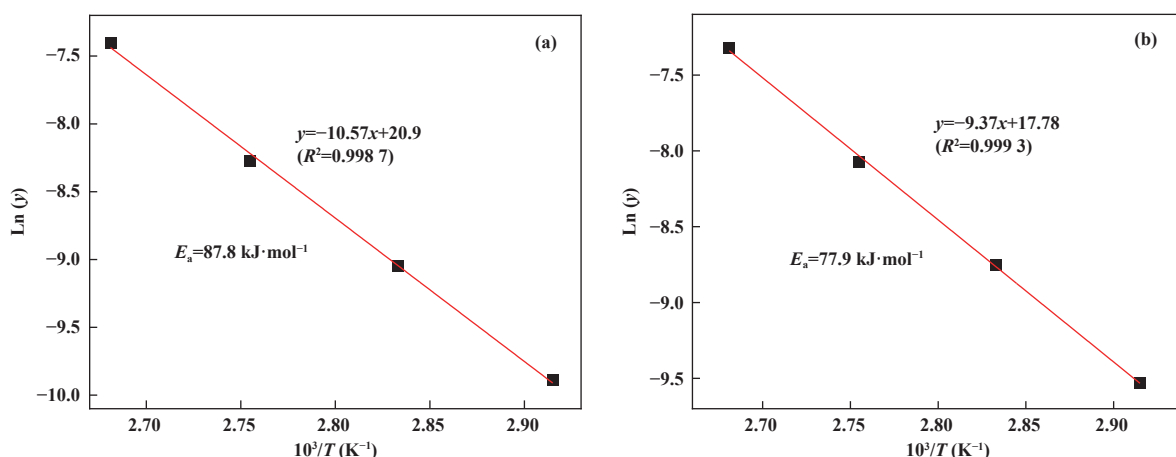


图4 不同温度下环己胺氧化速率常数的 Arrhenius 图

Fig.4 Arrhenius plots of the rate constants for the cyclohexylamine oxidation at different temperature

(a) shows the main reaction to form CHO, (b) shows the side reaction to form CH and CCA

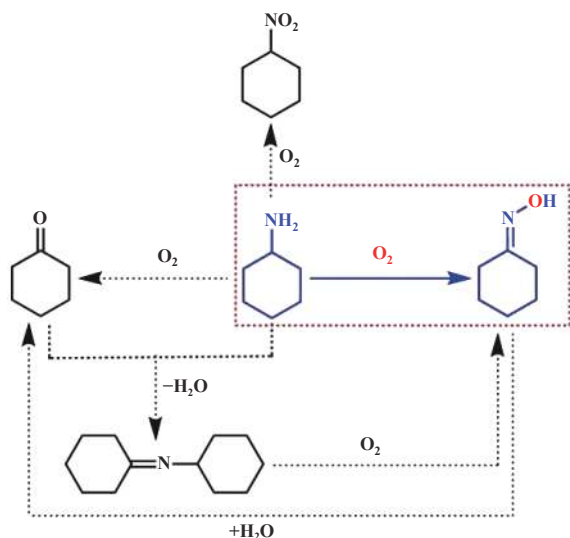


图5 环己胺与分子氧氧化反应示意图

Fig.5 The reaction networks for the oxidation of cyclohexylamine with molecular oxygen

形成, 也会进一步氧化为环己酮肟^[24]. 值得注意的是, 所有副产物亚胺、环己酮和硝基环己烷都可以在 H₂ 和 NH₃ 存在下催化转化为环己胺^[25]. 也就是说, 在未来的工业应用中, 本体系中产品的最终分离将是环己胺和环己酮肟的分离. 由于两者沸点差异很大, 因而很容易分离.

2.3 30%TiPO/MCM-41 的催化稳定性

在非均相液相的环己胺氧化结束后, 30%TiPO/MCM-41 可通过醇洗、过滤、干燥和焙烧等, 即可回收, 重复使用, 其结果如图6所示. 30%TiPO/MCM-41 在环己胺氧化中循环使用5次后, 其对胺转化率

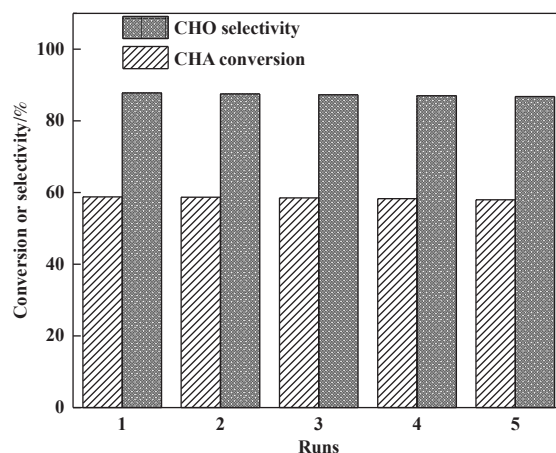


图6 30%TiPO/MCM-41 循环性能测试

Fig.6 Results of recycle test of 30%TiPO/MCM-41

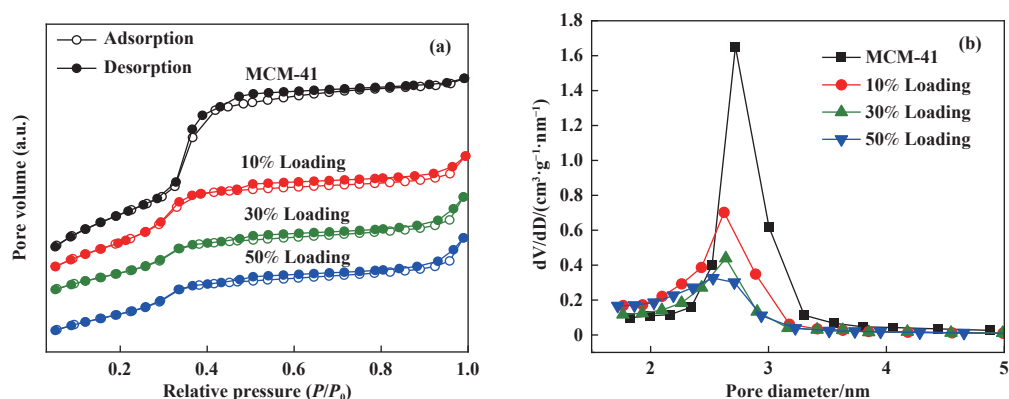
Reaction conditions: CHA 10 g, O₂ 1.0 MPa, catalyst 0.3 g, temperature 90 °C and time 5 h

和肟选择性分别稳定保持在 58% 和 87% 以上. 这说明 30%TiPO/MCM-41 在催化环己胺氧化中多次使用后, 依然具有优异的催化活性.

2.4 催化剂的表征与反应机理

2.4.1 BET 结果分析

图7为 TiPO/MCM-41 的 N₂ 吸附-脱附曲线 (a) 和孔径分布图 (b), 从图7(a) 可知, 所有样品均属于IV型吸附脱-附等温线, 且存在 H1 滞后环, 并在 P/P₀ 为 0.3~0.4 时出现毛细管凝聚, 这说明将 TiPO 组分负载在 MCM-41 表面仍然保持着介孔结构的特征^[26]. 但是随着负载量的增加其毛细管凝聚现象

图 7 TiPO/MCM-41 的 N_2 吸附-脱附曲线 (a) 和孔径分布图 (b)Fig.7 N_2 adsorption-desorption isotherms (a) and pore diameter distribution curves (b) of TiPO/MCM-41

有所减弱,说明在负载量较高的情况下有部分 TiPO 颗粒可能会堵塞介孔孔道.从图 7(b)中可知,虽然 N_2 吸附量随着负载量的增加有所降低,但在负载量 $\leq 30\%$ 时孔径分布变化不大,最可几孔径均在 2.6 nm 左右,而当负载量增加到 50% 时,最可几孔径减小到 2.2 nm.这说明一定负载量的 TiPO 颗粒能够比较均匀地分布在载体 MCM-41 表面,但过高的负载量可能会使得过量的 TiPO 颗粒堵塞在介孔孔道里面.由表 3 可知, TiPO 负载在 MCM-41 上拥有更大的比表面积和孔容.对于负载的 TiPO/MCM-41, TiPO 负载量对比表面积和孔体积的影响是显著的,并且随着 TiPO 负载量的增加而减小,而孔径没有显著变化.值得一提的是,通过在 500 °C

下焙烧 4 h,使用过的样品的结构参数仍然可以恢复,这表明负载的 TiPO/MCM-41 催化剂可以再生.

2.4.2 FT-IR 分析

图 8 为不同负载量 TiPO/MCM-41 催化剂的红外光谱 (FT-IR) 谱图.可以发现所有样品在 1 640 和 3 433 cm^{-1} 区域出现了红外特征吸收峰,分别对应于 H—O—H 键弯曲振动和 Si—OH、P—OH 与 Ti—OH 键伸缩振动^[27].其它主要特征峰如 1 233、1 086、804 和 464 cm^{-1} 分别对应于载体 MCM-41 的对称或不对称 Si—O—Si 伸缩振动^[28].单纯的 TiPO 在 1 035 cm^{-1} 有较强的 Ti—O—P 键特征吸收峰^[29],而 TiPO/MCM-41 催化剂由于 Si—O—Si 键的干扰, Ti—O—P 键特征峰的强度变得非常微弱.这表明 TiPO 组分负载在了载体 MCM-41 表面上,明显增大了其比表面积,有利于活性组分吸附活化环己胺分子,大幅度提高环己胺氧化反应效率.

表 3 TiPO/MCM-41 的结构特性

Table 3 Structural characteristics of TiPO/MCM-41

Samples	Surface area /($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore volume /($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore diameter /nm
TiPO	348.6	0.51	5.81
MCM-41	1 036.1	0.96	2.65
10%TiPO/ MCM-41	826.5	0.66	2.35
30%TiPO/ MCM-41	607.8	0.51	2.20
50%TiPO/ MCM-41	544.9	0.48	2.10
30%TiPO/ MCM-41 ^a	484.5	0.49	2.15
30%TiPO/ MCM-41 ^b	602.6	0.51	2.20

a. Sample was reacted for 5 h at 90 °C;

b. Reacted sample was baked at 500 °C for 4 h.

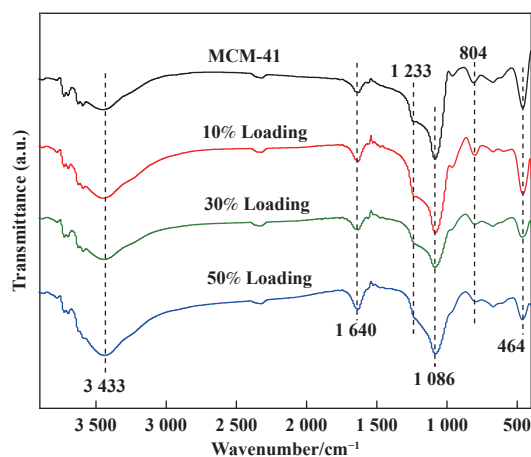


图 8 TiPO/MCM-41 的红外光谱图

Fig.8 FT-IR spectra of TiPO/MCM-41

2.4.3 XPS 分析

为了确定样品的表面组成和基本化学状态,对 MCM-41、TiPO 和负载的 30%TiPO/MCM-41 样品进行了 XPS 表征,如图 9 所示。图 9(a)为 TiPO 和 30%TiPO/MCM-41 样品的 Ti 2*p* XPS 图谱,可以观察到间距为 5.8 eV 的 2 个峰,结合能在 464.5 和 458.7 eV 的峰分别归属于 Ti 2*p*_{1/2} 和 Ti 2*p*_{3/2},这说明活性组分 TiPO 的钛物种以 Ti⁴⁺氧化位的形式存在^[30]。图 9(b)为 TiPO 和 30%TiPO/MCM-41 样品的 P 2*p* XPS 光谱, P 2*p* 图谱的结合能在 133.5 eV 范围的峰归属于 P⁵⁺氧化位的形式,这对应于 Ti—O—P 键^[31]。MCM-41 和 30%TiPO/MCM-41 样品的 Si 2*p* XPS 光谱如图 9(c)所示。可以看出,所有样品的结合能位置保持不变,峰值均位于 103.5 eV,这归因于 MCM-41 的 Si—O—Si 键^[32],但活性组分 TiPO 的引入使得 30%TiPO/MCM-41 样品的峰强度减弱。MCM-41 和 30%TiPO/MCM-41 样品的 O 1*s* XPS 光谱如图 9(d)所示。载体 MCM-41 的 O 1*s* 图谱仅存在 1 个峰,结合能为 532.8 eV,表明存在表面硅

羟基 (Si—OH)^[33]。然而,在 30%TiPO/MCM-41 样品中观察到 530.0、530.9 和 532.8 eV 处的 3 个峰,分别归属于钛羟基 (Ti—OH)、磷羟基 (P—OH) 和硅羟基 (Si—OH)^[34]。上述结果表明,样品中的 Ti、P、Si 和 O 元素以不同的化学键结合, Ti—OH 和 P—OH 的出现使得环己胺氧化反应效率明显提高,说明其吸附活化环己胺的能力明显增强,且能促进分子氧攻击 N—H 键形成环己酮肟,提高肟选择性。

2.4.4 XRD 表征

为了考察负载 TiPO 后载体 MCM-41 介孔结构的变化情况,我们对负载型 TiPO/MCM-41 样品进行了小角 XRD 和广角 XRD 表征,表征结果见图 10。由图 10(a)可知, MCM-41 在 2θ=2.4°处有较强的衍射峰,对应于 (100) 晶面,具有六边形介孔结构的特征,在 2θ=4.0°、4.6°和 6.0°处有 3 个衍射峰,它们依次对应于 (110)、(200) 和 (210) 晶面,属于典型的 MCM-41 介孔结构特征峰^[27]。负载 TiPO 组分对载体 MCM-41 介孔结构有比较大的影响,3 个特

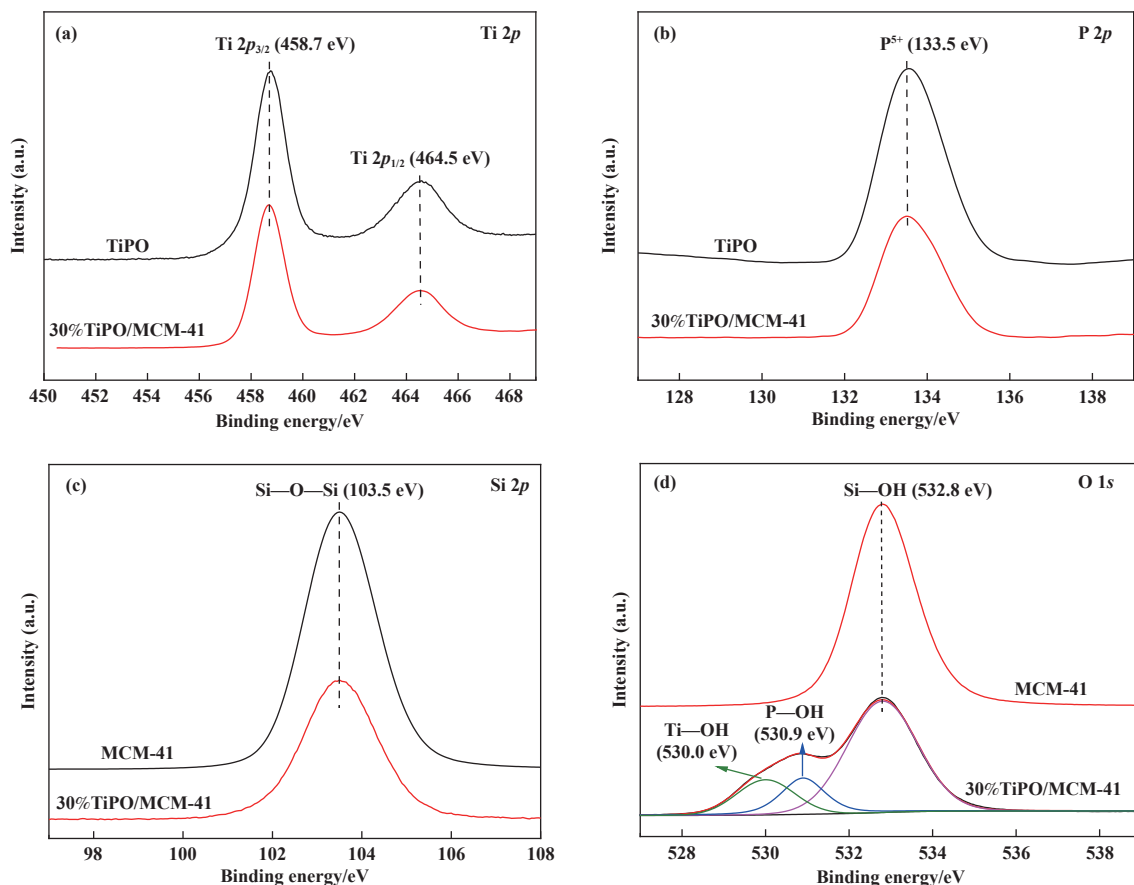


图 9 TiPO/MCM-41 的 XPS 谱图

Fig.9 XPS spectra of TiPO/MCM-41

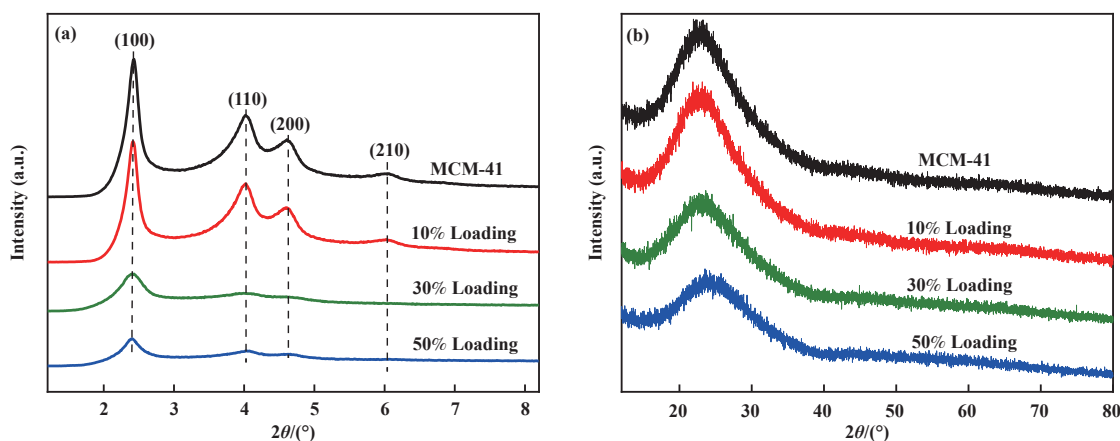


图 10 TiPO/MCM-41 的小角和广角 XRD 谱图

Fig.10 Small-angle (a) and wide-angle (b) XRD patterns of TiPO/MCM-41

衍射峰的强度随着负载量的增加逐渐降低,在负载量为 30% 时下降的非常明显.这说明负载后载体 MCM-41 有部分介孔被 TiPO 颗粒堵塞,因此降低了载体六边形结构的有序性.图 10(b) 为 TiPO/MCM-41 样品的广角 XRD 图.可以看出 MCM-41 和 TiPO/MCM-41 均在 $2\theta=23.5^\circ$ 展现了 1 个宽的特征峰,说明其属于非晶态结构.

2.4.5 Py-FT-IR 分析

为了获得催化剂上 Brønsted 和 Lewis 酸性位点的相关信息,我们对载体 MCM-41 和 30%TiPO/MCM-41 催化剂进行吡啶红外光谱表征,结果如图 11.可以看出,载体 MCM-41 仅仅在 1447 和 1597 cm^{-1} 区域出现了特征吸收峰,它们归因于吡啶阳离子在 Lewis 酸性位点上的吸附^[35].当 TiPO 被引入 MCM-

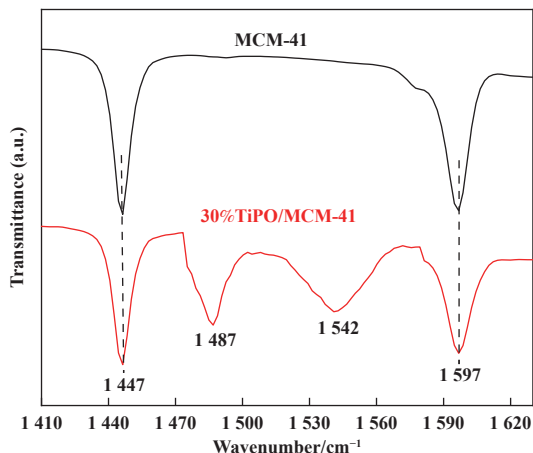


图 11 MCM-41 和 30%TiPO/MCM-41 催化剂的吡啶红外光谱图

Fig.11 Py-FT-IR spectra of MCM-41 and 30%TiPO/MCM-41 catalyst

41 时,还出现了 1487 和 1542 cm^{-1} 区域的特征吸收峰, 1487 cm^{-1} 区域的特征峰归因于质子化的吡啶阳离子与 Lewis 和 Brønsted 酸性位点相互作用^[36], 1542 cm^{-1} 区域的特征峰归因于质子化吡啶阳离子在 Brønsted 酸性位点上的吸附^[37].上述结果表明,纯硅型 MCM-41 仅仅有 Lewis 酸性位点,而 30%TiPO/MCM-41 催化剂具有丰富的 Lewis 酸和 Brønsted 酸性位点,Brønsted 酸性位点对催化剂的催化性能有明显的提高,可以认为其对环己胺的高效氧化起主导作用.

2.4.6 SEM 分析

图 12 展示了 MCM-41 和 TiPO/MCM-41 样品的 SEM 图.可以看出,载体 MCM-41 包含着很多大小不一的蜗牛状颗粒,且表面很光滑.当 TiPO 被引入 MCM-41 时,在载体上面可以观察到比较均匀一致的球形颗粒,颗粒直径大约为 $0.1\text{ }\mu\text{m}$,尤其对于高 TiPO 负载量 ($\geq 30\%$) 的催化剂,球形颗粒特别多.然而,当 TiPO 的负载量增加到 50% 时,能够明显观察到,由于过量 TiPO 颗粒的局部堆积,导致催化剂的蜗牛状颗粒形貌的破坏,这与 BET 表征结果是一致的.所以,适当的 TiPO 活性组分负载量对于维持载体 MCM-41 的形貌非常重要.

2.4.7 TEM 分析

图 13 展示了 10%TiPO/MCM-41 样品的 TEM 图.由图 13(a) 可知,能够比较清晰地看到有序的六边形阵列和一维介孔平行通道,说明 TiPO 颗粒很好地分散在载体 MCM-41 表面上,使得 MCM-41 仍然保持其介孔结构特征.由图 13(b) 可知,从 10%TiPO/MCM-41 样品的 HRTEM 图中可以清楚地观察到 TiPO 和 TiO_2 的晶格条纹.平均条纹间

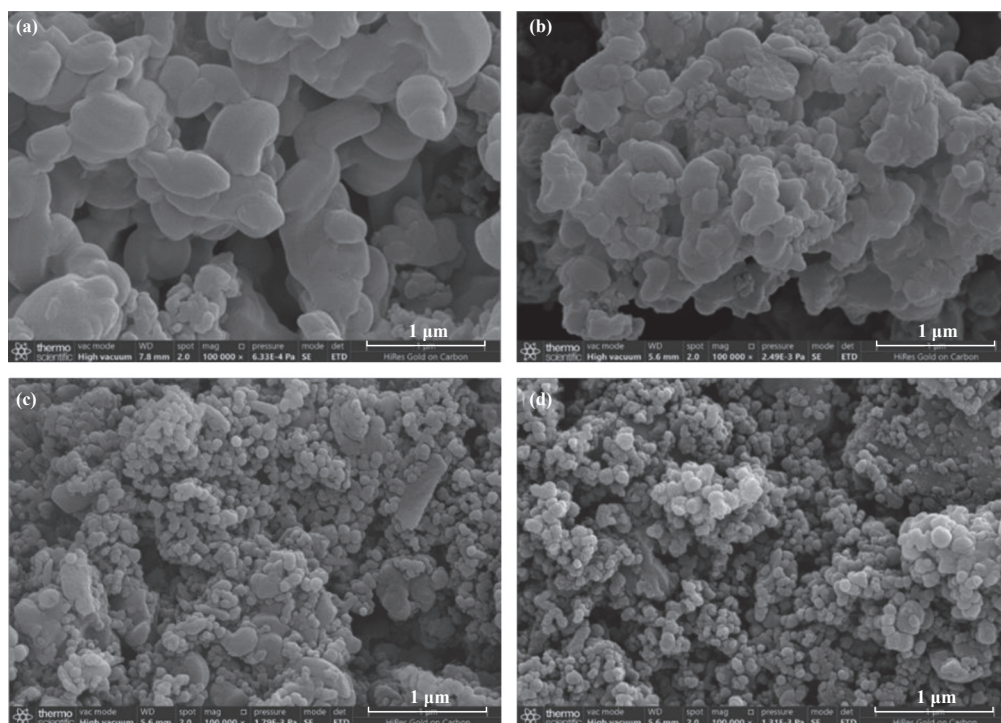
图 12 MCM-41 和不同负载量 $\text{TiPO}/\text{MCM-41}$ 催化剂的扫描电镜图

Fig.12 SEM images of MCM-41 and $\text{TiPO}/\text{MCM-41}$ catalysts with different loadings (a) MCM-41; (b) 10% $\text{TiPO}/\text{MCM-41}$; (c) 30% $\text{TiPO}/\text{MCM-41}$; (d) 50% $\text{TiPO}/\text{MCM-41}$

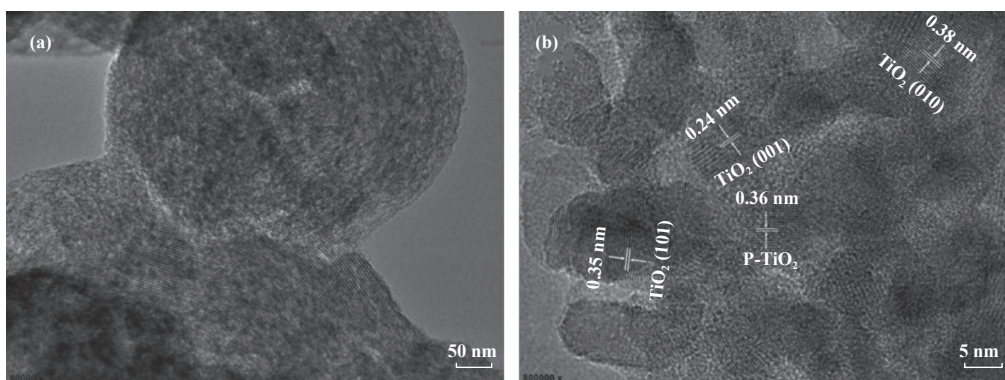
图 13 10% $\text{TiPO}/\text{MCM-41}$ 催化剂的透射电镜图

Fig.13 TEM images of 10% $\text{TiPO}/\text{MCM-41}$ catalyst

距 d 值为 0.24、0.35 和 0.38 nm, 分别归属于 TiO_2 的 (001)、(101) 和 (010) 晶面, d 值为 0.36 nm 归属于 TiPO 的晶格条纹^[38-39].

2.4.8 $\text{TiPO}/\text{MCM-41}$ 分子氧氧化环己胺机理

根据实验结果和我们之前的研究^[20, 23], 我们对环己胺液相氧化路径进行研究, 如图 14 所示. 首先, 环己胺通过氢键吸附在 $\text{TiPO}/\text{MCM-41}$ 表面, 主要是钛活性位上的 $-\text{OH}$ 与环己胺的 $-\text{NH}_2$ 发生配合, 所形成吸附态的环己胺配合物表面脱水后, 生成吸附态的环己基亚胺中间体. 随后, 活性亚胺中间体在

分子氧的作用下可以转化为 $\text{N}-\text{H}$ 键和 $\alpha\text{-C}-\text{H}$ 键上的 2 种过氧化物中间体. 而后, 由分子氧攻击 $\text{N}-\text{H}$ 键形成的中间体在水的作用下从钛活性位上面脱附, 形成环己胺过氧化物, 同时 $\text{TiPO}/\text{MCM-41}$ 之前失去的 $-\text{OH}$ 也能恢复到钛活性位上, 从而实现催化循环. 最后, 胺过氧化物可以快速脱水为亚硝基环己烷, 亚硝基环己烷很容易异构成目标产物环己酮肟, 也可以进一步氧化为硝基环己烷. 此外, 由分子氧攻击 $\alpha\text{-C}-\text{H}$ 键形成的中间体可以转化为副产物环己酮. 环己酮和环己胺可以在室温下快速缩合为亚胺.

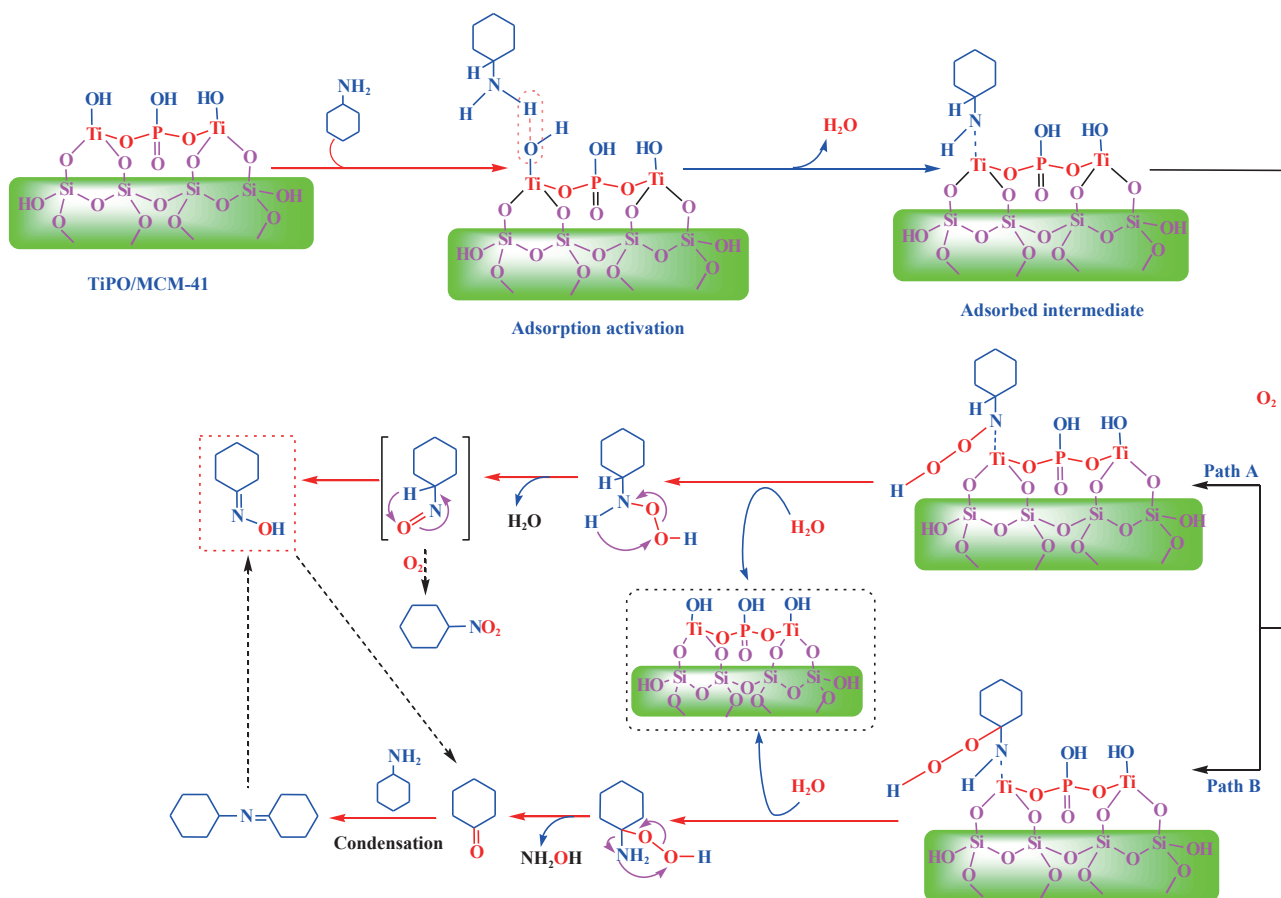


图 14 环己胺液相氧化的可能反应途径

Fig.14 Possible reaction path of cyclohexylamine liquid phase oxidation

值得注意的是, 亚胺也可以在反应体系中转化为环己酮肟^[24]. 因此 TiPO/MCM-41 催化剂的钛活性位点上的-OH 对于激活环己胺的液相氧化至环己酮肟非常重要.

为了进一步确定 TiPO/MCM-41 催化剂上的表面 Ti-OH 作为催化活性位点, 将 30%TiPO/MCM-41 分别于 500、700 和 900 °C 焙烧, 并将其用于环己胺氧化反应, 具体的催化性能如图 15 所示. 结果表明, 随着焙烧温度从 500 升高至 900 °C, 30%TiPO/MCM-41 的催化活性显著降低, 胺转化率由 59.0% 下降至 5.4%, 肟选择性也由 87.9% 下降至 58.7%. 具体原因可能是在较高的焙烧温度下催化剂的表面羟基数减少. 由表 4 可知, 焙烧温度对 30%TiPO/MCM-41 的比表面积和孔体积具有显著的影响, 并且随着焙烧温度的升高而减小, 而孔径有一定程度的增加. 为了进一步证实羟基数量的变化, 使用 Nicoletis 真空红外系统对不同焙烧温度下的 30%TiPO/MCM-41 进行表征, 结果如图 16 所示. 可以看出, 随着焙烧温度的升高, 归属于具有氢键相互作用的羟基伸

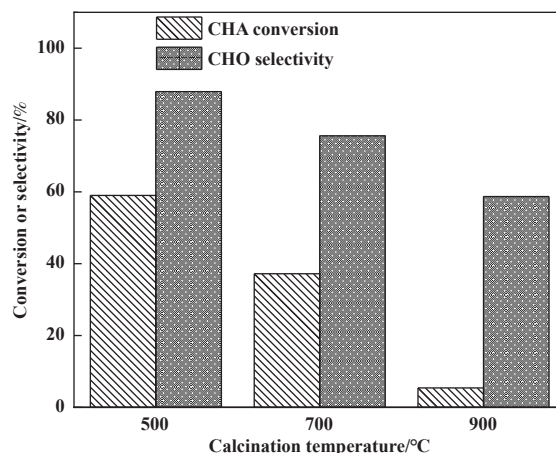


图 15 不同焙烧温度的 30%TiPO/MCM-41 催化性能测试

Fig.15 Comparison on the catalytic performance of 30%TiPO/MCM-41 at different calcination temperature

Reaction conditions: CHA 10 g, O₂ 1.0 MPa, catalyst 0.3 g, temperature 90 °C and time 5 h

缩振动的峰, 即 1 630 和 3 380 cm⁻¹ 处的强度明显减弱, 这表明表面羟基数明显减少.

表 4 不同焙烧温度下 30%TiPO/MCM-41 的结构特性

Table 4 Structural characteristics of 30%TiPO/MCM-41 at different calcination temperature

Temperature /°C	Surface area /(m ² ·g ⁻¹)	Pore volume /(cm ³ ·g ⁻¹)	Pore diameter /nm
500	607.8	0.51	3.2
700	512.4	0.45	3.5
900	363.2	0.29	3.9

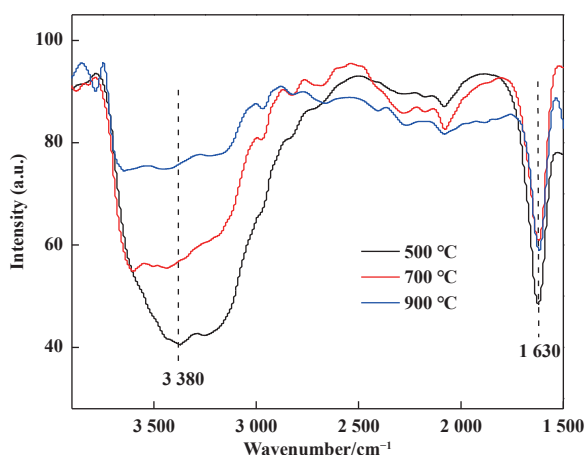


图 16 不同焙烧温度 30%TiPO/MCM-41 的真空红外图

Fig.16 Vacuum infrared spectra of 30%TiPO/MCM-41 catalyst at different calcination temperature

3 结论

采用液相水解法合成的 TiPO/MCM-41 催化剂在催化环己胺液相氧化中, 不仅具有良好的结构稳定性和优异的催化活性, 且无需使用溶剂、原料成本低、制备方法简单. 当反应温度 90 °C、压力 1.0 MPa、时间 5 h 和催化剂用量 0.3 g 时, 胺转化率为 59.0%, 肟选择性为 87.9%, 显示出优异的催化活性. 且催化剂重复使用 5 次后, 活性没有明显降低; 提出了环己胺液相氧化反应途径, 指出钛活性位上的 Ti—OH 能高效催化环己胺的液相无溶剂氧化, 为环己酮肟的绿色合成提供一定的理论指导.

参考文献:

[1] Schümperli M T, Hammond C, Hermans I. Developments in the aerobic oxidation of amines[J]. *ACS Catal*, 2012, **2**(6): 1108–1117.

[2] Hermans I, Peeters J, Jacobs P A. Autoxidation of hydrocarbons: From chemistry to catalysis[J]. *Top Catal*, 2008, **50**(1/4): 124–132.

[3] Xu Y Y, Yang Q S, Li Z H, *et al.* Ammoximation of cyclohexanone to cyclohexanone oxime using ammonium chloride as nitrogen source[J]. *Chem Eng Sci*, 2016, **152**: 717–723.

[4] Xue Xiao-lu(薛晓璐), Gao Peng-fei(高鹏飞), Zhang Lei(张磊), *et al.* Fluorinated TS-1 prepared by microwave irradiation and its catalytic performance on ammoximation of cyclohexanone(微波法合成氟改性 TS-1 及其催化环己酮氨肟化性能)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2019, **33**(1): 27–40.

[5] You K Y, Wu B H, Mao L Q, *et al.* A novel route to one-step formation of ϵ -caprolactam from cyclohexane and nitrosyl sulfuric acid catalyzed by VPO composites[J]. *Catal Lett*, 2007, **118**: 129–133.

[6] Yip A C K, Hu X J. Formulation of reaction kinetics for cyclohexanone ammoximation catalyzed by a clay-based titanium silicalite-1 composite in a semi-batch process[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2011, **50**(24): 13703–13710.

[7] Zhang Mei-hua(张美华), Zhong Qi-feng(钟齐锋), Chen Meng-ting(陈梦婷), *et al.* Research progress in synthesis of cyclohexylamine(环己胺合成研究进展)[J]. *Petrochem Technol* (石油化工), 2023, **52**(10): 1452–1460.

[8] Cavani F, Ballarini N, Luciani S. Catalysis for society: Towards improved process efficiency in catalytic selective oxidations[J]. *Top Catal*, 2009, **52**(8): 935–947.

[9] Kidwai M, Bhardwaj S. Transformation of amines to oximes using heterogeneous nanocrystalline titanium (IV) oxide as a green catalyst[J]. *Synth Commun*, 2011, **41**(18): 2655–2662.

[10] Zhao F F, Yi L, Deng R J, *et al.* Supported WO₃/ γ -Al₂O₃ as bifunctional catalyst for liquid-phase highly selective oxidation of cyclohexylamine to cyclohexanone oxime under solvent-free conditions[J]. *Mol Catal*, 2019, **475**: 110494.

[11] Ding W, Peng H Y, Zhong W Z, *et al.* Site-specific catalytic activities to facilitate solvent-free aerobic oxidation of cyclohexylamine to cyclohexanone oxime over highly efficient Nb-modified SBA-15 catalysts[J]. *Catal Sci Technol*, 2020, **10**(10): 3409–3422.

[12] Horváth B, Kaszonyi A, Rakottay K, *et al.* Towards the mechanism of the oxidation of cyclohexylamine by molecular oxygen over alumina-based catalysts[J]. *React Kinet Mech Catal*, 2015, **115**(1): 231–250.

[13] Rakottay K, Kaszonyi A, Vajíček S. Oxidation of amines over alumina based catalysts[J]. *Appl Catal A* :

- Gen*, 2010, **378**(1): 33–41.
- [14] Rakottay K, Kaszonyi A. Oxidation of cyclohexylamine over modified alumina by molecular oxygen[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2009, **367**(1/2): 32–38.
- [15] Zhong W Z, Mao L Q, Yi W J, *et al.* New non-metallic mesoporous SBA-15 catalyst with high selectivity for the gas-phase oxidation of cyclohexylamine to cyclohexanone oxime[J]. *Catal Commun*, 2014, **56**: 148–152.
- [16] Liu S L, You K Y, Jian J, *et al.* Mesoporous silica gel as an effective and eco-friendly catalyst for highly selective preparation of cyclohexanone oxime by vapor phase oxidation of cyclohexylamine with air[J]. *J Catal*, 2016, **338**: 239–249.
- [17] Suzuki K, Watanabe T, Murahashi S I. Aerobic oxidation of primary amines to oximes catalyzed by DPPH and $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2008, **47**(11): 2079–2081.
- [18] Suzuki K, Watanabe T, Murahashi S I. Oxidation of primary amines to oximes with molecular oxygen using 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl and $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ as catalysts[J]. *J Org Chem*, 2013, **78**(6): 2301–2310.
- [19] Klitgaard S K, Egeblad K, Mentzel U V, *et al.* Oxidations of amines with molecular oxygen using bifunctional gold-titania catalysts[J]. *Green Chem*, 2008, **10**(4): 419–423.
- [20] Liu S L, You K Y, Song J Y, *et al.* Supported $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$ as an efficient and eco-friendly catalyst for highly selective preparation of cyclohexanone oxime from solvent-free liquid phase oxidation of cyclohexylamine with molecular oxygen[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2018, **568**: 76–85.
- [21] Ni W J, You K Y, Yi L, *et al.* Highly selective preparation of cyclohexanone oxime from liquid-phase catalytic oxidation of cyclohexylamine with molecular oxygen over glucose-modified TiO_2 under solvent-free conditions[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2021, **60**(10): 3907–3913.
- [22] Ni W J, Yan D J, Fu S J, *et al.* Dominant anatase TiO_2 (001) with rich surface hydroxyls as catalytic active sites for selective catalytic oxidation of cyclohexylamine to cyclohexanone oxime[J]. *Chem Eng J*, 2023, **465**: 142905.
- [23] Liu S L, Liu N, Li A Y, *et al.* Supported $\text{TiO}_2/\text{silica}$ gel as an efficient and inexpensive catalyst for nonsolvent liquid-phase oxidation of cyclohexylamine to cyclohexanone oxime[J]. *Can J Chem Eng*, 2023, **101**(5): 2810–2820.
- [24] Luo He-an(罗和安), You Kui-yi(游奎一), Liu Shui-lin(刘水林), *et al.* A preparation method of cyclohexanone oxime(一种环己酮肟的制备方法)[P]. CN(中国专利): 107118125B, 2017.
- [25] Luo He-an(罗和安), You Kui-yi(游奎一), Fu Shang-jun(傅尚军), *et al.* A preparation method of cyclohexanone oxime(一种环己酮肟的制备方法)[P]. CN(中国专利): 111153831B, 2020.
- [26] Smeets V, Boissière C, Sanchez C, *et al.* Aerosol route to $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ catalysts with tailored pore architecture and high epoxidation activity[J]. *Chem Mater*, 2019, **31**(5): 1610–1619.
- [27] Yang C H, Wang X M, Lin C H, *et al.* Photocatalysed direct amination of benzene and ammonia over Ti-V-MCM-41[J]. *RSC Adv*, 2022, **12**(29): 18773–18778.
- [28] Sharma S, Singh U P P. MCM-41 supported heterogeneous catalyst for the conversion of alkene to epoxide: Synthesis, characterization and catalytic studies[J]. *Inorg Chem Commun*, 2022, **139**: 109359.
- [29] Liu C, Shao J Z, Wang Y W, *et al.* Enhancing catalytic performance of $\text{TiO}_2/\text{P-doped C}_3\text{N}_4$ composite via preferentially bonded P-O-Ti[J]. *J Alloy Compd*, 2024, **970**: 172460.
- [30] Chu Y Y, Zhang X Y, Chen W X, *et al.* Plasma assisted-synthesis of magnetic $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -polyacrylic acid microsphere and its application for lead removal from water[J]. *Sci Total Environ*, 2019, **681**: 124–132.
- [31] Zeng T Y, Shi D J, Cheng Q R, *et al.* Construction of novel phosphonate-based MOF/P- TiO_2 heterojunction photocatalysts: Enhanced photocatalytic performance and mechanistic insight[J]. *Environ Sci Nano*, 2020, **7**(3): 861–879.
- [32] Zhang J J, Wei Z, Huang T, *et al.* Carbon coated $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nanocomposites with high grain boundary density as anode materials for lithium-ion batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2013, **1**(25): 7360–7369.
- [33] Chen X Y, Sun H Z, Zhang J B, *et al.* Cationic S-doped $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ visible-light photocatalyst synthesized by co-hydrolysis method and its application for organic degradation[J]. *J Mol Liq*, 2019, **273**: 50–57.
- [34] Wu X Q, Shao Z D, Liu Q, *et al.* Flexible and porous $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{carbon}$ composite electrospun nanofiber mat with enhanced interfacial charge separation for photocatalytic degradation of organic pollutants in water[J]. *J Colloid Interf Sci*, 2019, **553**: 156–166.
- [35] Atanda L, Mukundan S, Shrotri A, *et al.* Catalytic conversion of glucose to 5-hydroxymethyl-furfural with

- a phosphated TiO₂ catalyst[J]. *ChemCatChem*, 2015, 7(5): 781–790.
- [36] Yan X M, Mei P, Xiong L, *et al.* Mesoporous titania-silica-polyoxometalate nanocomposite materials for catalytic oxidation desulfurization of fuel oil[J]. *Catal Sci Technol*, 2013, 3(8): 1985–1992.
- [37] Deng R J, You K Y, Yi L, *et al.* Solvent-free, low-temperature, highly efficient catalytic nitration of toluene with NO₂ promoted by molecular oxygen over immobilized AlCl₃-SiO₂[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2018, 57(39): 12993–13000.
- [38] Cao Y H, Li Q Y, Li C, *et al.* Surface heterojunction between (001) and (101) facets of ultrafine anatase TiO₂ nanocrystals for highly efficient photoreduction CO₂ to CH₄[J]. *Appl Catal B : Environ*, 2016, 198: 378–388.
- [39] Huang R, Zhang S L, Ding J, *et al.* Effect of adsorption properties of phosphorus-doped TiO₂ nanotubes on photocatalytic NO removal[J]. *J Colloid Interf Sci*, 2019, 553: 647–654.

Phosphorus Modulation Effect on the Solvent-free Oxidation of Cyclohexylamine to Cyclohexanone Oxime Catalyzed by TiO₂/MCM-41

ZHONG Zhe-hao, ZHANG Cong, CHEN Qing, LIU Shui-lin*

(School of Chemical and Environmental Engineering, Hunan Institute of Technology, Hengyang 421002, China)

Abstract: TiPO/MCM-41 was synthesized by liquid phase hydrolysis method. The structure and properties of these catalysts were characterized by BET, FT-IR, XPS, XRD, SEM and TEM characterization techniques. The catalytic performance of TiPO/MCM-41 in the solvent-free oxidation of cyclohexylamine to cyclohexanone oxime was further studied. The probable liquid phase oxidation pathway of cyclohexylamine was also suggested. The results indicated that the titanium hydroxyl groups on the surface of TiPO/MCM-41 were the active centers for catalytic oxidation of cyclohexylamine. It was verified that TiPO/MCM-41 demonstrated goodish catalytic activity and repeatability. The optimal reaction conditions were obtained that temperature was 90 °C, pressure was 1.0 MPa, time was 5 h and catalyst amount was 0.3 g, and 59.0% of cyclohexylamine conversion with 87.9% of selectivity to cyclohexanone oxime was achieved. The method developed in this study provides a green route for the highly efficient synthesis of cyclohexanone oxime, and has certain industrial application potential.

Key words: cyclohexanone oxime; solvent free; catalytic oxidation; cyclohexylamine; TiPO/MCM-41