

文章编号:1008-1542(2011)05-0417-04

# 气相色谱-质谱法分析环己酮氨肟化体系中 失活催化剂上可溶性沉积物的组成

张向京,熊春燕,乔永志,王媛媛,张 云

(河北科技大学化学与制药工程学院,河北石家庄 050018)

**摘 要:**利用气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术,对环己酮氨肟化体系中失活催化剂上的可溶性沉积物进行了分析。分析液样品的制备采用了 HF 溶解-乙醚萃取法。GC 条件:HP-5 型石英毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),载气为 He,流速为 0.8 mL/min;柱箱程序升温,初始温度为 40 °C,以 20 °C/min 升至 240 °C,恒温 5 min;进样室温度为 250 °C,进样量为 0.2 μL。MS 条件:电子轰击离子源,轰击能量为 70 eV,质量扫描范围为 10~450 m/z,检测器温度为 280 °C。检测结果表明,失活 TS-1 催化剂的可溶性沉积物为环己酮的氧化或还原产物、环己酮的二聚物、环己酮肟深度反应产物、叔丁基环己酮及少量其他有机杂质,此结果为分析催化剂上沉积物的形成机理及反应溶剂的选择提供了实验基础。

**关键词:**气相色谱-质谱法;失活催化剂;氨肟化;钛硅分子筛

中图分类号:O657.6 文献标志码:A

## Determination of soluble deposits on deactivated catalyst of cyclohexanone ammoximation system by gas chromatography-mass spectrometry

ZHANG Xiang-jing, XIONG Chun-yan, QIAO Yong-zhi, WANG Yuan-yuan, ZHANG Yun

(College of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China)

**Abstract:** The soluble deposits on deactivated catalyst of cyclohexanone ammoximation system were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Sample for analyzing was prepared by HF dissolution and ether extraction method. The GC conditions were as follows: an HP-5 quartz capillary column (30 m×0.25 mm×0.25 μm), flowrate of carrier gas helium 0.8 mL/min; oven temperature program started at 40 °C, then increased to 240 °C at a rate of 20 °C/min, finally held at this temperature for 5 min; inlet temperature 250 °C, sample volume 0.2 μL. The MS conditions were that electron impact energy of mass spectrometer 70 eV, mass range 10~450 m/z, detector temperature 280 °C. The result shows that the main soluble deposits on deactivated TS-1 are products of cyclohexanone oxidation/ reduction, dimers of cyclohexanone, continuous reaction products of cyclohexanone oxime, tert-butylcyclohexanone and a small quantity of other organic compounds. The testing conclusion might be useful in solvent selection and mechanism investigation of deposits formation on TS-1.

**Key words:** gas chromatography-mass spectrometry; deactivated catalyst; ammoximation; titanium silicalite

收稿日期:2011-03-28;修回日期:2011-09-05;责任编辑:王海云

基金项目:河北省自然科学基金资助项目(B2010000839)

作者简介:张向京(1970-),男,河北滦南人,副教授,博士,主要从事化学反应工程方面的研究。

具有 MFI 结构的钛硅分子筛(TS-1),是近二十多年来分子筛催化领域中新的研究热点,有关其合成、表征及应用已有大量的文献报道<sup>[1-2]</sup>。尤其是 TS-1 催化的环己酮氨肟化反应,与传统工艺相比,具有 2 大优势:1)催化活性和选择性较高;2)反应条件温和,双氧水作为氧化剂,副产物只有水,符合绿色化工发展的要求<sup>[3]</sup>。但人们发现在使用过程中其活性会迅速下降直至失活<sup>[4]</sup>。造成催化剂活性降低的因素有很多,对于 TS-1 催化环己酮氨肟化生产环己酮肟的反应,刘银乾等将失活的主要原因归结为沉积物堵塞孔道所致<sup>[5]</sup>,而沉积物的形成一般认为是由一些小分子物质在催化剂表面上发生缩聚反应的结果<sup>[6]</sup>。但有关 TS-1 上沉积物组成的分析还未见报道。笔者首先将失活分子筛骨架破坏,用有机溶剂萃取其中的可溶性沉积物,再通过色谱-质谱联用仪对萃取液的成分进行分析,得到了可溶性沉积物的组成。该结果可为分析催化剂上沉积物的形成机理提供实验基础。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和药品

G1800C GCD II 型 GC-MS 联用仪(美国 HP 公司提供);超声波振荡器;过滤装置;分液漏斗;塑料烧杯。

氢氟酸(HF)溶液(40%,质量分数,下同)、无水乙醚、无水碳酸钠,均为市售分析纯。

### 1.2 样品的制备

将工业装置中取出的失活催化剂样品在 80 °C 烘干 5 h,除去表面附着的水和低沸点的原料。用塑料烧杯称取 2.0 g 上述处理好的样品,加入过量的 40% 氢氟酸溶液 40 mL,在超声分散的作用下使分子筛骨架全部溶解。然后加入无水乙醚多次萃取混合液中的可溶性沉积物。最后将萃取液合并,浓缩,再加入无水碳酸钠颗粒脱除萃取液中的少量水分并中和其中的氢氟酸,过滤,得到可溶性沉积物溶液,用 GC-MS 分析其中有机物组成,并分析可溶性沉积物可能形成的原因。

### 1.3 GC-MS 分析条件

分析条件如表 1 所示。

表 1 GC-MS 分析条件  
Tab. 1 Conditions for GC-MS analysis

项目	分析条件
色谱柱	30 m × 0.25 mm × 0.25 μm HP-5 石英毛细管柱
载气及流速	氮气, 0.8 mL/min
气化温度	250 °C
柱箱温度	初始 40 °C, 升温速率 20 °C/min, 终温 240 °C, 保持 5 min, 结束
进样量	0.2 μL
分流比	20 : 1
质量扫描范围	10~450 m/z
检测器温度	280 °C
溶剂延迟	4 min

## 2 结果与讨论

失活 TS-1 骨架经 HF 破坏后,可溶性沉积物的乙醚萃取液浓缩后用 GC-MS 分析,并通过联机自动检索进行色谱峰的定性,确定出组分的保留时间、分子量、结构及名称,并对峰面积进行归一化处理得各组分的相对含量。得到的总离子流图示于图 1,图 1 中各峰对应的物质及相对含量列于表 2 中。

从表 2 可知,附着在失活 TS-1 催化剂孔道内的可溶性沉积物,除含有 9.45%(质量分数)的原料环己酮和 8.64%(质量分数)的目的产物环己酮肟外,主要还存在 8.32%(质量分数)的环己醇和少量苯酚、环己酮的二聚物(二者共占 21.27%(质量分数))、29.98%(质量分数)的环己酮肟下游反应产物、溶剂叔丁醇与环己酮的反应产物(三者共占 11.97%(质量分数))以及少量未知产物。

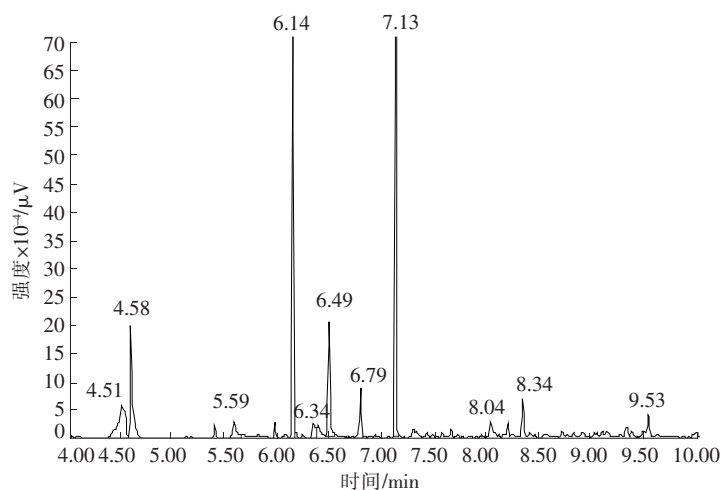


图 1 可溶性沉积物 GC-MS 分析的总离子流图

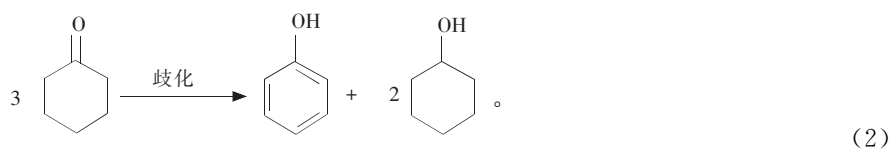
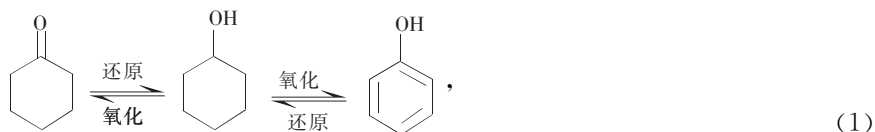
Fig. 1 GC-MS total ion chromatogram (TIC) of dissoluble deposit

表 2 总离子流图中各峰所对应的物质

Tab. 2 Corresponding compound of each peak in GC-MS TIC

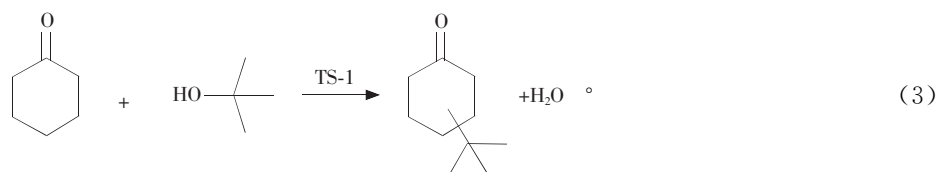
保留时间/min	相对分子量	化合物	分子式	含量(质量分数)/%
4.51	100	环己醇	<chem>C1CCCCC1O</chem>	8.32
4.58	98	环己酮	<chem>C1CCCCC1=O</chem>	9.45
5.59	94	苯酚	<chem>c1ccccc1O</chem>	1.97
6.14	164	1-环己基环己烯	<chem>C1CCCCC1C2=CCCCC2</chem>	21.3
6.34	198	1,1'-二环己基-1,1'-二醇	<chem>C1CCCCC1(O)(O)C2CCCCC2</chem>	1.87
6.49	113	环己酮肟	<chem>C1CCCCC1=NO</chem>	8.64
6.79	129	硝基环己烷	<chem>C1CCCCC1[N+](=O)[O-]</chem>	3.68
7.13	113	ε-己内酰胺	<chem>C1CCCCC1=O</chem>	26.3
8.04	154	2-叔丁基环己酮	<chem>CC(C)(C)C1CCCCC1=O</chem>	4.09
8.34	154	3-叔丁基环己酮	<chem>CC(C)(C)C1CCCCC1=O</chem>	4.72
9.53	154	4-叔丁基环己酮	<chem>CC(C)(C)C1CCCCC1=O</chem>	3.16
—	—	其他	—	6.50

环己醇和苯酚的形成可能是在催化剂内表面上,存在如下环己酮氧化-还原平衡和歧化反应过程:



对于环己酮二聚物和硝基环己烷,笔者和其他研究者在环己酮氨肟化后的反应液中也检测到了它们的存在,说明上述副产物的生成应该非催化均相反应过程<sup>[7]</sup>。因为如果是催化反应的产物,一旦在催化剂孔道内形成,由于分子直径大于孔道直径,就不可能扩散到孔道外。它们可能形成的原因在文献中也有论述<sup>[8]</sup>,而已内酰胺的生成是环己酮肟在催化剂作用下重排的结果。

环己酮和氨与过氧化氢体系,存在明显的油水两相。由于叔丁醇能和反应体系中的各组分混溶,因此在环己酮氨肟化反应中常常被认为是较好的溶剂,也是目前工业化过程中主要采用的溶剂。但通过萃取液分析结果可以看出,在可溶性沉积物中叔丁基环己酮也占了较大的比例,而在反应液中却没有检测到有它们的存在,因此,其形成过程可能是催化剂孔道内催化反应的结果(见式(3))。



反应生成的叔丁基环己酮,因分子直径相对较大,不能从 TS-1 催化剂孔道中扩散至颗粒外<sup>[9]</sup>,因此,会在颗粒内积累,体系长期运转后,会缩聚成大分子量的沉积物占据活性位或堵塞孔道,从而使反应活性下降。尽管叔丁醇被认为是环己酮氨肟化反应过程的优选溶剂<sup>[10]</sup>,但可与环己酮反应生成不同取代位的叔丁基环己酮的事实说明,它可能也是引起催化剂失活的重要因素之一,在环己酮液相直接氨肟化法生产环己酮肟的工业化过程中应当引起充分重视。

上述可溶性沉积物如何缩聚成大分子量的不溶性沉积物的过程,还需进一步探讨。

### 3 结 论

通过对环己酮氨肟化反应中失活催化剂萃取液的 GC-MS 分析,得到如下结论:

1) 失活催化剂中的可溶性沉积物主要由环己酮的氧化或还原产物、环己酮的二聚物、环己酮肟的深度转化产物和溶剂叔丁醇与环己酮的反应产物以及少量未知产物组成。

2) 工业上环己酮氨肟化常用的溶剂叔丁醇可能是引起催化剂积碳失活的原因之一,该结论对于溶剂的选择以及失活机理的研究有一定的参考作用。

#### 参考文献:

- [1] DUPREY E, BEAUNIER P, SPRINGUEL-HUET M A, et al. Characterization of catalysts based on titanium silicalite, TS-1, by physicochemical techniques[J]. *Journal of Catalysis*, 1997, 165: 22-32.
- [2] MANTEGAZZA M A, PETRINI G, SPANO G, et al. Selective oxidations with hydrogen peroxide and titanium silicalite catalyst[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1999, 146: 223-238.
- [3] le BARS J, DAKKA J, SHELDON R A. Ammoximation of cyclohexanone and hydroxyaromatic ketones over titanium molecular sieves[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1996, 136: 69-80.
- [4] PETRINI G, GESANA A, de ALBERTI G, et al. Deactivation phenomena on Ti-silicalite[A]. BARTHOLOMEW C H, BUTT J B. *Proceedings of the 5th International Symposium on Catalyst Deactivation*[C]. Amsterdam: Elsevier, 1991. 24-26.
- [5] 刘银乾, 李永祥, 吴 巍, 等. 环己酮氨肟化反应体系中 TS-1 分子筛失活原因的研究[J]. *石油炼制与化工(Petroleum Processing and Petrochemicals)*, 2002, 33(5): 41-45.
- [6] FORZATTI P, LIETTI L. Catalyst deactivation[J]. *Catalysis Today*, 1999, 52: 165-181.
- [7] CESANA A, MANTEGAZZA M A, PASTORI M. A study of the organic by-products in the cyclohexanone ammoximation[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1997, 117: 367-373.
- [8] THANGARAJ A, SIVASANKER S, RAINASAMY P. Catalytic properties of crystalline titanium silicalites I: Synthesis and characterization of titanium-rich zeolites with MFI structure[J]. *Journal of Catalysis*, 1991, 131: 394-400.
- [9] KULKOVA N V, KOTOVA V G, KVVYATHOVSKAYA M Y, et al. Kinetics of liquid-phase cyclohexanone ammoximation over a titanium silicate[J]. *Chem Eng Technol*, 1997, 20: 43-46.
- [10] WU C, WANG Y, MI Z, et al. Effects of organic solvents on the structure stability of TS-1 for the ammoximation of cyclohexanone[J]. *React Kinet Catal Lett*, 2002, 77(1): 73-81.