第 32 卷第 6 期　　河 北 科 技 大 学 学 报　　Vol. 32, No. 6
2011 年 12 月　　Journal of Hebei University of Science and Technology　　Dec. 2011

文章编号:1008-1542(2011)06-0605-06

钛硅分子筛 TS-1 上液相氨氧化制环己酮肟机理的原位红外研究

张向京,马瑞平,乔永志,张　云,王媛媛,闫　晢

(河北科技大学化学与制药工程学院,河北石家庄　050018)

摘　要:采用原位漫反射红外光谱法,对 TS-1 上环己酮和氨水、过氧化氢液相氧化反应体系进行了研究。结果表明,环己酮和氨水各自吸附,它们的混合物吸附均发生在表面—Si—OH,且二者相互作用生成亚胺中间物;过氧化氢与 TS-1 作用形成 Ti 的过氧化物—Ti—OOH,它与亚胺反应可形成肟。亚胺机理可以很好地解释一些高沸点有机物形成的原因。

关键词:钛硅分子筛;环己酮肟;红外漫反射光谱;原位;肟化

中图分类号:TQ013.2　　**文献标志码**:A

In-situ FTIR study on mechanism of cyclohexanone ammoximation to its oxime on TS-1 in liquid phase

ZHANG Xiang-jing, MA Rui-ping, QIAO Yong-zhi, ZHANG Yun, WANG Yuan-yuan, YAN Xi

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

Abstract: The ammoximation of cyclohexanone to its oxime with H_2O_2 and NH_3 on TS-1 in liquid phase is studied by using in-situ diffuse reflectance fourier transform infrared spectroscopy (DRIFTS). The result shows that the adsorption of cyclohexanone or/and $NH_3 \cdot H_2O$ on TS-1 demonstrates that this process tooks place at —Si—OH sites, and the transient species imine is detected when they are co-adsorbed. The peroxytitano complex —Ti—OOH are formed after TS-1 is treated with H_2O_2, and it reacts with imine to produce oxime. The iminic route could be used for interpreting the formation of high boiling-point organic compounds.

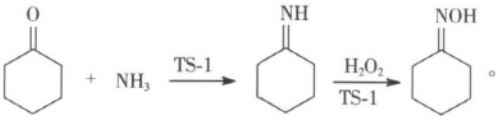
Key words: titanium silicalite; cyclohexanone oxime; diffuse reflectance fourier transform infrared spectroscopy; in-situ; oximation

环己酮肟是生产己内酰胺的重要中间体,工业上主要通过多步法合成,如氧化氮还原法、硫酸羟胺法和磷酸羟胺法等。这些工艺过程中均要用到产生"三废"的原料,并且伴生大量低值的硫酸铵副产品[1]。随着国内外对己内酰胺需求量的加大,对现有生产工艺进行改进已引起研究人员的极大关注。到目前为止,最成功的改进方法是由意大利的 Montedipe 公司开发的以环己酮、氨和过氧化氢为原料,以钛硅分子筛 TS-1 为催化剂的环己酮直接氨肟化工艺。该工艺碳利用率可达 100%,副产物极少,基本克服了传统工艺的缺点,符合绿色化工发展的要求[2-3]。但是对于这个催化反应的历程,人们还没有达成共识。主要存在以下 2 种假设。第 1 种假设是亚胺历程:氨和环己酮作用首先生成环己酮亚胺,环己酮亚胺再进一步被钛和过氧化氢形

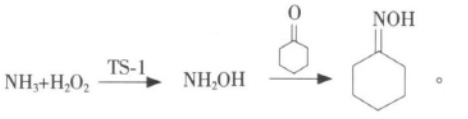
收稿日期:2011-04-15;修回日期:2011-10-28;责任编辑:张士莹
基金项目:河北省自然科学基金资助项目(B2010000839)
作者简介:张向京(1970-),男,河北滦南人,副教授,博士,主要从事化学反应工程方面的研究。

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

成的中间物氧化成肟[4-5]，反应见式(1)。第2种假设是羟胺历程：氨在TS-1的催化作用下先被氧化为羟胺，羟胺再经非催化过程直接与环己酮反应生成肟[6-7]，反应见式(2)。



(1)



(2)

反应过程究竟遵循何种规律，对于反应条件的选择、副产物的形成和反应器的设计都是非常关键的。原位红外光谱技术是近年来逐渐成熟起来的一种高效的反应历程研究方法，可对各种反应物及整个反应体系在催化剂上的吸附或反应规律进行监测，从而解释反应机理。在目前的研究中，只要样品的红外透过性较好，大多采用信噪比高的透射法；但是，在压片制样时，会使原处于粉末状态的催化剂样品造成形态变化或表面污染。为了解决这些问题，近年来建立在涉及吸收和散射基础上的漫反射傅里叶变换红外光谱(DRIFT)技术，在多相催化反应机理方面得到了迅速的发展。虽然有部分文献曾提到用此方法可获得有机液体的光谱[8]，但将其应用于液-固相反应体系的研究还未见报道。笔者拟采用这种方法，对TS-1上液相氨氧化制环己酮肟的反应机理进行研究。

1 实验部分

1.1 仪器和药品

NEXUS型红外光谱仪，美国Thermo Nicolet公司提供；漫反射附件及原位漫反射反应池，美国Harrick公司提供，红外池采用ZnSe窗片，并配有冷却水夹套，可在较宽的温度和压力范围内使用；控温仪，美国Watlow公司提供，可用于对红外池进行恒温控制和程序升温控制，控制精度为1 ℃；G1800C质谱仪，美国HP公司提供。

钛硅分子筛TS-1，中国石油化工科学研究院提供；KBr，光谱纯，美国Thermo Spectra-Tech公司提供，于130 ℃干燥2 h；环己酮，氨水(体积分数为25%)，过氧化氢(体积分数为30%)，均为分析纯；氮气为高纯氮，纯度为99.999%。

1.2 实验步骤

取烘干的KBr，在玛瑙钵中研细。在氮气吹扫下，加入漫反射池中，吹扫5 min后，在不同温度下，摄取其单通道光谱为背景。然后放入研细的TS-1，升温至所需的温度，在高真空下脱气2 h。在氮气保护下，滴入需研究的液体(或混合物)，处理2 h，再真空脱除表面附着或物理吸附的液体，30 min后摄谱。光谱条件如下：液氮冷却的MCT检测器，分辨率为4 cm^{-1}，扫描16次。

2 结果与讨论

2.1 原位DRIFT对液相氨氧化制环己酮肟反应历程的研究

2.1.1 环己酮与TS-1作用

不同温度时环己酮在TS-1上吸附后于2 400～4 000 cm^{-1}的DRIFT图如图1所示。

从图1可以看出，TS-1与环己酮作用后，2 858和2 939 cm^{-1}处出现了═CH_2的伸缩振动吸收峰；3 741 cm^{-1}处的峰发生了向低波数偏移，这说明发生了化学吸附。TS-1表面—Si—OH中的H与环己酮中的═C ═O中的O之间形成氢键，造成—OH键长度增加，使其振动频率降低，且强度随吸附量的增加而减弱。随着吸附温度的升高，吸附量增加，说明环己酮在TS-1上的吸附是一个缓慢的过程，2 h的吸附时间还不足以使其达到饱和，这可能是由于环己酮分子较大，穿过分子筛的孔道较困难所致。在不同温度吸附时，960 cm^{-1}处的峰强度未见明显变化，说明环己酮的吸附只与表面—Si—OH有关。

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

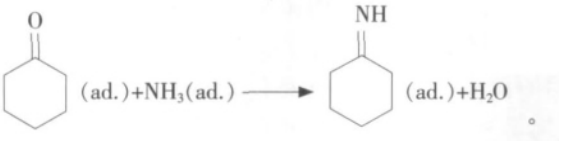
2.1.2　**氨水与 TS-1 作用**

图 2 是氨水在 TS-1 上吸附后于 3 000～4 400 cm^{-1} **的 DRIFT 图。可以看出，原来存在的 TS-1 的** 3 741 cm^{-1} **峰减弱，同时在** 3 235 cm^{-1} **和** 3 061 cm^{-1} **位置处出现 N—H 的对称和反对称伸缩振动峰，说明氨水与分子筛表面作用发生了化学吸附，吸附位与环己酮相同。其原因在于氨是碱性分子，N 上的孤对电子具有比较强的质子亲和势，易于与质子酸作用，因而导致—Si—OH 的峰强度减弱。不同温度下吸附后再于常温下抽脱，各对应峰强度基本一致，说明氨水的吸附是一个非常迅速的过程，且是可逆的。**

2.1.3　**环己酮、氨水与 TS-1 共作用**

将物质的量比为 1∶1 的环己酮和氨水在强烈搅拌下混合均匀后，加入漫反射池中的催化剂上，在 70 ℃ **下处理** 2 h **后，摄谱，所得谱图与纯 TS-1 进行对比，如图** 3 **所示。**

从图 3 **可以看出，二者共吸附后，除了** 2 **种物质单独在 TS-1 表面吸附时出现的特征峰外，还在** 1 650 cm^{-1} **处新出现了一个峰。从位置上看，该峰可归属于** C═N **振动**[7,9]**。因此，可以认为，氨和环己酮在催化剂表面生成了新物质，即氨和环己酮在催化剂表面发生了反应，有新的中间物质生成，见式**(3)。

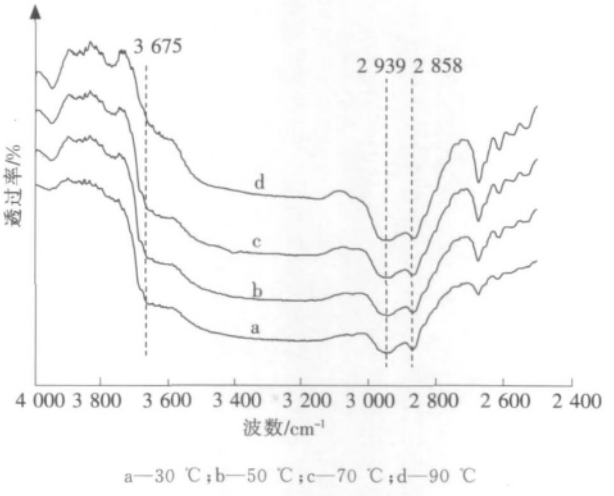


(3)

此结论与 MANTEGAZZA **等从气相吸附得到的结果是一致的**[10]**。**TVARUZKOVA **等的结果也支持这种观点，他还指出，在全硅分子筛上环己酮和氨共同作用时也会产生此峰**[7]**。因此，可以认为该中间物的形成与骨架钛无关。**

2.1.4　**过氧化氢与 TS-1 作用**

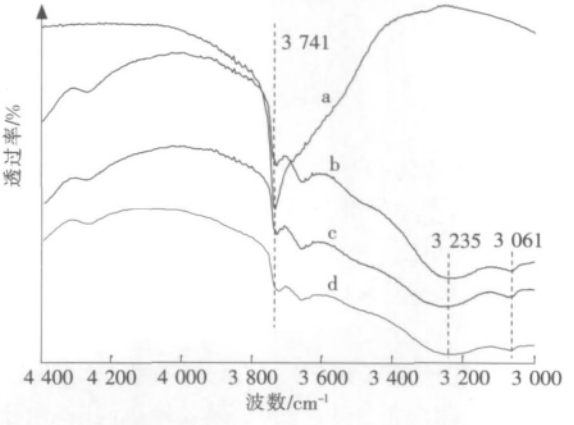
图 4 **和是过氧化氢与 TS-1 相互作用后的** DRIFT **图。二者相互作用的温度较低时，**3 741 cm^{-1} **附近的峰强随温度变化有所增加，同时** 960 cm^{-1} **附近的峰高降低。实验中也发现，过氧化氢加入 TS-1 分子筛后，分子筛的颜色变成浅黄色，与** TiO_2 **作用后也会出现这种颜色变化，一般认为是形成了钛的过氧化物**[11]**。**HUYBRECHTS **等发现在可见光区域** 425 nm **处出现了—Ti—OOH 的吸收**[12]**。反应式见式**(4)。



a—30 ℃；b—50 ℃；c—70 ℃；d—90 ℃

图 1　环己酮在 TS-1 上吸附后的 DRIFT 图

Fig. 1　DRIFT spectra after sorptin of cyclohexanone on TS-1



a—TS-1；b—30 ℃；c—50 ℃；d—70 ℃

图 2　氨水在 TS-1 上吸附后的 DRIFT 图

Fig. 2　DRIFT spectra of TS-1 before and after sorption of ammonia

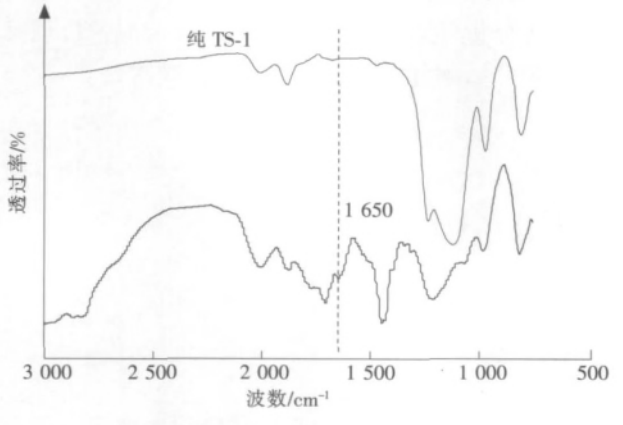


图 3　70 ℃时氨水和环己酮在 TS-1 上共吸附后的 DRIFT 图

Fig. 3　DRIFT spectra of sorption of ammonia and cyclohexanone on TS-1 at 70 ℃

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

(4)

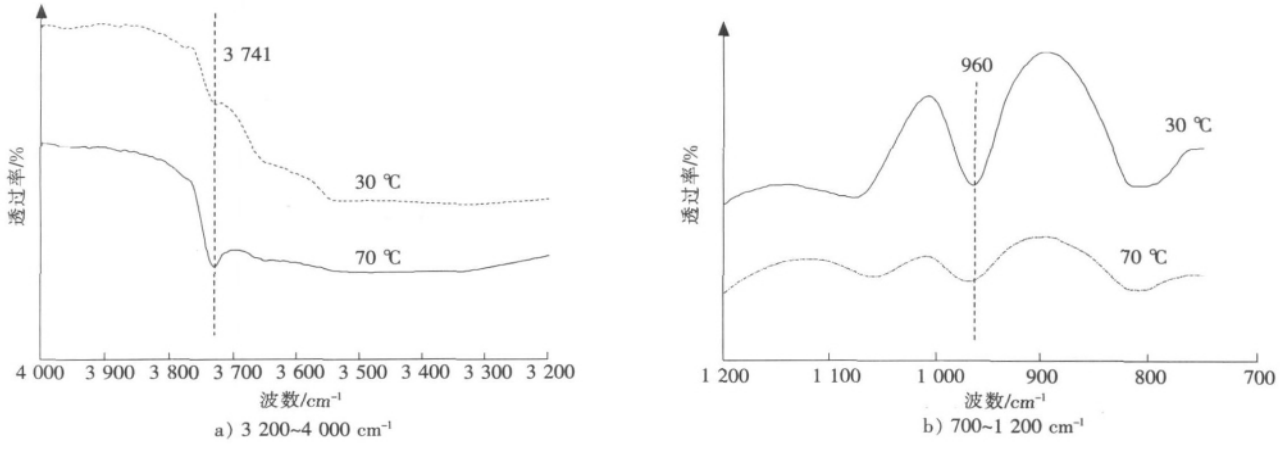


图4 过氧化氢处理后TS-1的DRIFT图

Fig. 4 DRIFT spectra of TS-1 after treatment with H_2O_2

新生成的硅醇的羟基吸收与表面原有的硅醇中的吸收相互迭加，其结果在3 741 cm^{-1}强度增加。由于过氧化氢的氧化作用使部分钛原子与硅原子之间的氧桥断裂，钛对硅氧键振动的影响减弱，因此960 cm^{-1}左右的峰强度变小。

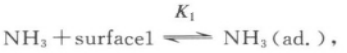
2.1.5 反应体系与TS-1作用

将物质的量比为1∶1∶1的环己酮、氨水、过氧化氢混合，强烈搅拌使其分散均匀，于70 ℃与TS-1分子筛作用，2 h后脱气，摄谱。得到的反应系统的谱图中除各单组分应具有的峰以外，没有发现氨水和环己酮在TS-1上共吸附时的1 650 cm^{-1}吸收峰。同时，由于产物肟的特征吸收位置均被反应物峰所覆盖，从谱图中看不到肟的生成。为此，用微量注射器取少量反应液用质谱进行了检测，证明确实有肟的生成。这说明，生成的中间物亚胺与过氧化氢和TS-1生成的过氧化物之间的反应相当迅速，只要有钛的过氧化物存在，即可迅速转变成肟。PRASAD等用透射法研究反应体系时发现仍有1 650 cm^{-1}的峰存在[9]，有可能是由于他们的实验是在低温下进行的，而亚胺转变成肟的反应需要在较高温度下进行[13]。

2.2 反应机理的推测和动力学方程的推导

从上述分析可知，环己酮液态氨氧化反应的机理可以概括如下。

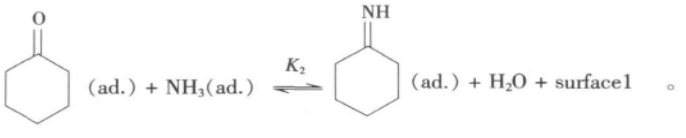
1)氨和环己酮分别在硅羟基活性位吸附：



(5)

(6)

2)吸附产物之间进行反应，生成吸附的中间物：



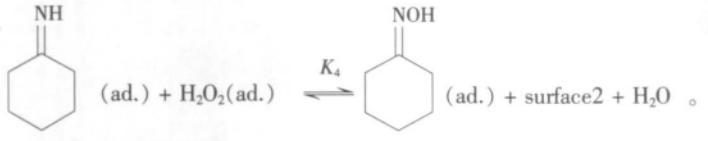
(7)

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

3)过氧化氢在钛活性位上生成钛过氧化物中间态：

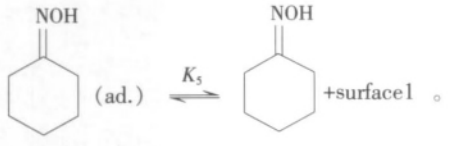
$$H_2O_2 + \text{surface2} \overset{K_3}{\rightleftharpoons} H_2O_2(\text{ad.})。 \tag{8}$$

4)两种中间物之间的反应，生成吸附态的肟：



(9)

5)吸附态肟的解吸：

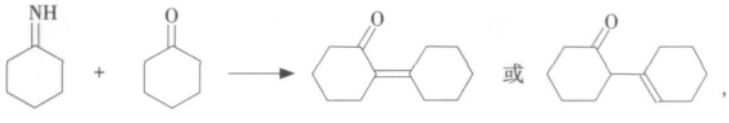


(10)

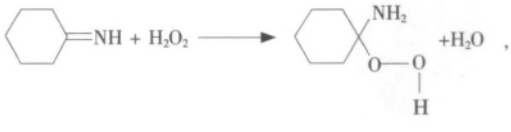
其中环己酮的吸附为速率控制步骤，其他步骤都达到了平衡。同时，由计算得知该反应的标准反应平衡常数高达 1.05×10^{45}[14]，故可认为反应为不可逆反应。如果用 1,2,3,4,5,6 分别代表 NH_3，$C_6H_{10}O$，$C_6H_{10}NH$，H_2O，H_2O_2 和 $C_6H_{10}NOH$，根据以上假设，可推导出反应的动力学方程为

$$r=\frac{kC_2}{1+K_1C_1+K_5C_6\left[1+\dfrac{C_4}{K_3K_4C_5}\left(1+\dfrac{C_4}{K_1K_2C_1}\right)\right]}。 \tag{11}$$

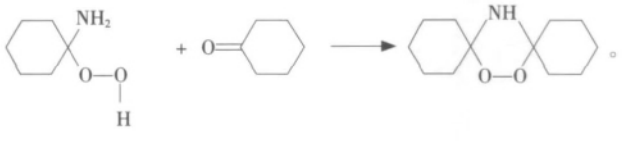
有文献指出，在液相氨氧化制环己酮肟的过程中，会有一些高沸点有机副产物形成[15]，而亚胺历程则可以很好地解释它们的成因，见式(12)－式(14)。因此，有机副产物的形成与 TS-1 中的钛无关。



(12)



(13)



(14)

3　结　语

1)利用原位 DRIFT 监测催化剂上的中间物种，研究某些液-固相体系的反应机理是可行的，并成功用于 TS-1 上液相氨肟化制环己酮肟的反应。

2)生成肟的过程首先是氨水与环己酮吸附在表面—Si—OH 上生成环己酮亚胺，然后再与钛的过氧化物(由过氧化氢和 TS-1 反应生成)作用生成肟。

3)该机理可以成功解释一些高沸点有机副产物的形成原因。

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

4)亚胺机理并不排除羟胺机理的可能性,也可能两者存在竞争。

参考文献:

[1] ICHIHASHI H, SATO H. The development of new heterogeneous catalytic processes for the production of ε-caprolactam[J]. Appl Catal A: General, 2001, 221: 359-366.

[2] ROFFIA P, PADOVAN M, MORETTI E, et al. Catalytic Process for Preparing Cyclohexanone-oxime[P]. US:4745221, 1988-05-17.

[3] MARIO P, FAUSTO G, GIUSEPPE L, et al. Catalytic Process for the Manufacture of Oximes[P]. US:4968842, 1990-11-06.

[4] THANGARAJ A, SIVASANKER S, RATANASAMY P. Catalytic properties of crystalline titanium silicalites(Ⅲ): Ammoximation of cyclohexanone[J]. J Catal, 1991, 131:394-400.

[5] DALPOZZO L, FORNASARI G, MONTI T. TS-1, catalytic mechanism in cyclohexanone oxime production[J]. Catal Commun, 2002(3):369-375.

[6] ZECCHINA A, BORDIGA S, LAMBERTI C. Structural characterization of Ti centres in Ti-silicalite and reaction mechanism in cyclohexanone ammoximation[J]. Catal Today, 1996, 32: 97-106.

[7] TVARUZKOVA Z, HABERSBERGER K, ZILKOVA N, et al. Role of surface complexes on titanium silicate in the ammoximation of cyclohexanone with hydrogen peroxide[J]. Appl Catal A: General, 1991, 79: 105-114.

[8] 王宗明, 何欣翔, 孔殿卿. 实用红外光谱学[M]. 第 2 版. 北京:石油工业出版社,1990.

[9] PRASAD R, SEEMA V. Ammoximation of cyclohexanone over Al_2O_3 supported titanium silicates[J]. J Chem Tech Biotechnol, 1997, 68:310-314.

[10] MANTEGAZZA M A, PETRN I, FORNASARI G, et al. Ammoximation reaction in the gas and liquid phases with silica based catalysts: Role of titanium[J]. Catal Today,1996, 32:297-304.

[11] SUDHAKAR R J, SLVANSANKER S, RATNASAMY P. Ammoximation of cyclohexanone over a titanium silicate molecular sieve, TS-2[J]. J Mol Catal, 1991, 69: 383-392.

[12] HUYBRECHTS D R C, de BRUYCKER L, JACOBS P A. Oxyfunctionalization of alkanes with hydrogen peroxide on titanium silicalite [J]. Nature, 1990, 345: 240-242.

[13] 陈晓银, 陶龙骧, 郑禄彬. 环己酮直接合成环己酮肟[J]. 精细石油化工(Speciality Petrochemicals),1995(6):38-41.

[14] 赵 虹, 周继承. TS-1 催化环己酮氨氧化反应本征动力学模型[J]. 化工学报(Journal of Chemical Industry and Engineering), 2004, 55(4):575-579.

[15] 张向京, 熊春燕, 乔永志,等. 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[J]. 河北科技大学学报(Journal of Hebei University of Science and Technology), 2011,32(5):417-420.

(上接第 547 页)

[5] MELKUMYAN A. Twelve shear surface waves guided by clamped/free boundaries in magneto-electro-elastic materials[J]. Int J Solids Struct,2007,44:3 594-3 599.

[6] DU J, JIN X, WANG J. Love wave propagation in layered magneto-electro-elastic structures with I nitial stress[J]. Acta Mech,2007, 192:169-189.

[7] PAN E. Mindlin's problem for an anisotropic piezoelectric half-space with general boundary conditions[J]. Proc Royal Soc London A, 2002,458:181-208.

[8] ANNIGERI A R, GANESAN N, SWARNAMANI S. Free vibration behaviour of multiphase and layered magneto-electro-elastic beam [J]. J Sound Vib,2007,299:44-63.

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net