

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810120036.8

[51] Int. Cl.

C07C 251/38 (2006.01)

C07C 249/04 (2006.01)

B01J 29/89 (2006.01)

[43] 公开日 2008年12月10日

[11] 公开号 CN 101318912A

[22] 申请日 2008.7.15

[21] 申请号 200810120036.8

[71] 申请人 浙江大学

地址 310027 浙江省杭州市西湖区浙大路38号

[72] 发明人 陈新志 周少东

[74] 专利代理机构 杭州中成专利事务所有限公司
代理人 金 祺

权利要求书1页 说明书4页

[54] 发明名称

一种丁酮肟的制备方法

[57] 摘要

本发明公开了一种丁酮肟的制备方法，在水中于催化剂的作用下，丁酮与过氧化氢和氨反应生成丁酮肟；反应时间为1~3小时，温度为55~80℃，丁酮、过氧化氢、氨的摩尔比为1:0.8~1.5:1~3.5，反应压力为常压。采用本发明的方法制备丁酮肟，具有不需要使用有机溶剂、反应条件温和、环境友好的特点。

1、一种丁酮肟的制备方法，其特征是：在水中于催化剂的作用下，丁酮与过氧化氢和氨反应生成丁酮肟；反应时间为1~3小时，温度为55~80℃，丁酮、过氧化氢、氨的摩尔比为1:0.8~1.5:1~3.5，反应压力为常压。

2、根据权利要求1所述的丁酮肟的制备方法，其特征是：所述催化剂为含有活性组分的TS-1分子筛，活性组分的用量为丁酮质量的5~10%。

3、根据权利要求2所述的丁酮肟的制备方法，其特征是：所述活性组分为骨架钛。

4、根据权利要求3所述的丁酮肟的制备方法，其特征是：所述活性组分占TS-1分子筛总重的1~2.5%。

5、根据权利要求4所述的丁酮肟的制备方法，其特征是：所述过氧化氢为质量浓度为20~35%的双氧水。

6、根据权利要求5所述的丁酮肟的制备方法，其特征是：所述氨为质量浓度为15~30%的氨水。

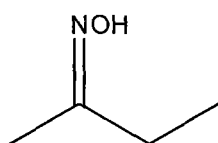
一种丁酮肟的制备方法

技术领域

本发明涉及一种有机化合物丁酮肟的制备方法。

背景技术

结构式如式 1 所示的丁酮肟是一种化学合成中间体，它是合成中性交联剂甲基三丁酮肟基硅烷、乙烯基三丁酮肟基硅烷的重要原料，也可用作锅炉除氧剂及油漆、涂料的防结皮剂等。



式 1

丁酮肟的制备方法主要有羟胺法和 TS-1 分子筛催化氨氧化法，文献已有的 TS-1 分子筛催化氨氧化法在反应过程用到了有机溶剂，且需加压进行反应 (Chemical industry and engineering, 2005, Vol.22, NO.4, 279~281)，这使得此工艺的能耗和分离成本增加。

发明内容

本发明要解决的问题是提供一种不需要使用有机溶剂、反应条件温和、环境友好的丁酮肟的制备方法。

为了解决上述技术问题，本发明提供一种丁酮肟的制备方法，在水中于催化剂的作用下，丁酮与过氧化氢和氨反应生成丁酮肟；反应时间为1~3小时，温度为55~80℃，丁酮、过氧化氢、氨的摩尔比为1:0.8~1.5:1~3.5，反应压力为常压。

作为本发明的丁酮肟的制备方法的改进：催化剂为含有活性组分的TS-1分子筛，活性组分的用量为丁酮质量的5~10%。

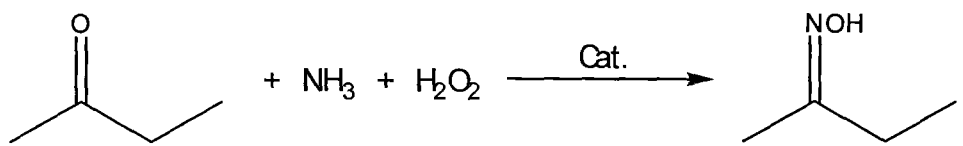
作为本发明的丁酮肟的制备方法的进一步改进：活性组分为骨架钛。

作为本发明的丁酮肟的制备方法的进一步改进：活性组分占TS-1分子筛总重的1~2.5%。

作为本发明的丁酮肟的制备方法的进一步改进：过氧化氢为质量浓度为20~35%的双氧水。

作为本发明的丁酮肟的制备方法的进一步改进：氨为质量浓度为15~30%的氨水。

本发明的反应式如下：，



反应过程中所用到的催化剂为 TS-1 分子筛，其制备方法可参见 Journal of molecular catalysis, 1996, Vol.10, NO.1, 25~31。

本发明中，较优的催化剂用量为：活性组分与丁酮的质量比为 6.5%，较优的双氧水浓度为 25~30%，较优的氨水浓度为 20~25%，较优的反应温度为 65℃。

本发明的丁酮肟的制备方法，不需要加有机溶剂，环保性好；反应压力为常压，能使整个工艺更为简洁、方便；有利于降低成本。

采用本发明方法制得的产品经气相色谱图与标样对比检测，确定为丁酮肟。该方法成本低廉、环境友好，收率可高达 70.3%。

具体实施方式

实施例 1、一种丁酮肟的制备方法，以丁酮、氨水、双氧水为原料，操作步骤为：

在体积为 250mL 的釜内，加入 TS-1 分子筛（内含 1.0g 的 Ti）作为催化剂，Ti 在 TS-1 分子筛中含量为 1.5%；再加入 20mL 水作溶剂。将 20mL 丁酮（0.22mol，16.1g）、40mL 质量分数为 25%的氨水（0.53mol）一次性进料，加热至反应温度 65℃后，以 30g/h 的速率加入质量分数 25%的双氧水 30mL（0.24mol），在此期间维持反应温度为 65℃。在 65℃的反应温度和常压的反应压力下，反应 1.5 小时后结束反应；用气相色谱分析釜液。分析表明，环己酮转化率为 71.7%，收率为 70.3%。

实施例 2~5：

改变实施例 1 中的以下反应条件：Ti 在 TS-1 分子筛中含量（简称活性组分含量）、Ti 的重量（简称 m1）、反应温度（简称 T）、双氧水的体积用量（简称 V1）、双氧水的质量浓度（简称 w1）、氨水的体积用量（简称 V2）、氨水的质量浓度（简称 w2）、反应时间（简称 t），得到实施例 2~5，从而获得相应的丁酮的转化率（简称 x）、产品收率（简称 y）。具体内容及数据结果见表 1。

表 1

实施例号	1	2	3	4	5
活性组分含量(%)	1.5	1.0	2.0	2.5	1.5
m1 (g)	1.0	1.5	1.6	1.2	1.4
T (°C)	65	75	65	70	55
V1 (mL)	30	35	30	20	25
w1 (%)	25	20	30	35	25

V2 (mL)	40	40	55	25	30
w2 (%)	25	20	15	30	20
t (h)	1.5	1	2	2.5	3
x	71.7%	65.3%	70.2%	64.7%	55.2%
y	70.3%	64.0%	69.0%	61.6%	47.9%

最后，还需要注意的是，以上列举的仅是本发明的若干个具体实施例。显然，本发明不限于以上实施例，还可以有许多变形。本领域的普通技术人员能从本发明公开的内容直接导出或联想到的所有变形，均应认为是本发明的保护范围。