



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103896801 A

(43) 申请公布日 2014. 07. 02

(21) 申请号 201310038328. 8

(22) 申请日 2013. 01. 31

(30) 优先权数据

101149709 2012. 12. 25 TW

(71) 申请人 中国石油化学工业开发股份有限公司

地址 中国台湾台北市

(72) 发明人 赵士尧 谢正发 江建章 姚秉铎

(74) 专利代理机构 隆天国际知识产权代理有限公司 72003

代理人 刘春生 于宝庆

(51) Int. Cl.

C07C 251/38 (2006. 01)

C07C 249/08 (2006. 01)

B01J 29/89 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

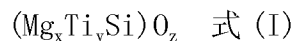
制造酮肟的方法

(57) 摘要

一种制造酮肟的方法,包括:利用含镁的钛-硅分子筛作为催化剂使含氮化合物、酮及氧化剂进行反应,以形成酮肟,从而提升酮肟的产率及选择率。

1. 一种制造酮肟的方法,包括:

利用如下式 (I) 的钛-硅分子筛作为催化剂,使含氮化合物、酮及氧化剂进行反应,以形成酮肟:



其中, x 为 0.0001 至 0.02, y 为 0.001 至 0.07, z 为 $x+2y+2$ 。

2. 如权利要求 1 的方法,其特征在于,该钛-硅分子筛的骨架为 MFI、MEL、BEA、ZSM-48、MTW 或 MCM-41 结构。

3. 如权利要求 1 的方法,其特征在于,该氧化剂与酮的摩尔比为 0.8:1 至 2.5:1。

4. 如权利要求 1 的方法,其特征在于,该含氮化合物与酮的摩尔比为 1:1 至 5:1。

5. 如权利要求 1 的方法,其特征在于,该氧化剂为过氧化氢。

6. 如权利要求 1 的方法,其特征在于,该反应的压力为 0.1 至 11atm。

7. 如权利要求 1 的方法,其特征在于,该反应的温度为 20 至 120°C。

8. 如权利要求 1 的方法,其特征在于,该反应是在溶剂存在的条件下进行。

9. 如权利要求 8 的方法,其特征在于,以该含氮化合物、酮、溶剂及氧化剂的总重计,该催化剂的含量为 0.1 至 20wt%。

10. 如权利要求 8 的方法,其特征在于,该溶剂是水、 C_1 至 C_5 醇或其组合。

11. 如权利要求 1 的方法,其特征在于,该含氮化合物是氢氧化铵或氨。

制造酮肟的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制造酮肟的方法,更详而言,涉及一种利用含镁的钛-硅分子筛作为催化剂制造酮肟的方法。

背景技术

[0002] 丁酮肟在工业上常被应用于涂料中做为防结皮剂或除氧剂,亦可经由进一步反应来生成甲基三丁酮肟基硅烷或乙烯基三丁酮肟基硅烷,用来做为中性交联剂或硅橡胶类密封剂,该化学原料在建筑、汽车及医药等领域的应用相当广泛。

[0003] 通常,生产丁酮肟的方式主要是使用羟铵法,该方法利用丁酮与酸式羟铵经反应生成丁酮肟。然而,该方法不仅生产流程复杂、设备投资成本高,更会产生大量低价且会对环境造成危害的铵盐副产物。因此,为避免对环境造成危害,便研发生产出以将钛原子引入二氧化硅的网状结构中所得的具有 MFI 构造的晶形的钛-硅分子筛(亦称 TS-1 分子筛),并用 TS-1 分子筛催化芳烃羟基化反应、烯炔氨氧化反应、烷烃部分氧化反应以及酮类的氨氧化反应等氧化反应均有显著的催化活性和产物的选择性。

[0004] 关于酮类的氨肟化反应通常可以选择环酮类或直链酮类做为反应原料,于 US4,410,501、US4,968,842、US5,227,525、US5,312,987 及 US6,828,459 中皆提及以环酮类进行氨肟化反应。然而,关于直链酮类的氨肟化反应的相关专利甚少,于 CN1706818 及 CN101318912 中教导一种使用 TS-1 分子筛催化氧化反应,以制备直链酮肟。然而,所述专利的酮肟产率不佳。

[0005] 再者,于 CN101544582 中亦教导一种制备丁酮肟的方法,通过添加贵金属的方式改性 TS-1 催化剂,并将其用于丁酮的氨肟化反应,其对于丁酮肟的选择率可以明显增加到 90%。然而,丁酮的转化率却无法高于 10%。

[0006] 因此,开发一种产物选择率高,又能保有原料转化率高等的酮肟制备方法,以提升产率的酮肟制法,仍为一迫切待解的课题。

发明内容

[0007] 本发明提供一种制造酮肟的方法,包括:利用如下式 (I) 的钛-硅分子筛作为催化剂,使含氮化合物、酮及氧化剂进行反应,以形成酮肟:

[0008] $(\text{Mg}_x\text{Ti}_y\text{Si})\text{O}_z$ 式 (I)

[0009] 其中, x 为 0.0001 至 0.02, y 为 0.001 至 0.07, z 为 $x+2y+2$ 。

[0010] 一具体实施方式中,该钛-硅分子筛的骨架为 MFI、MEL、BEA、ZSM-48、MTW 或 MCM-41 结构。

[0011] 前述方法中,该氧化剂与酮的摩尔比为 0.8:1 至 2.5:1,优选介于 1.0:1 至 1.5:1。该含氮化合物与酮的摩尔比为 1:1 至 5:1,优选介于 1.2:1 至 2.0:1。

[0012] 本发明的方法中,反应进行的温度并无特别限制,通常为 0 至 150°C,优选为 20 至 120°C。

[0013] 本发明的方法中,该氧化剂为过氧化氢。

[0014] 前述方法中,该氧化剂的进料模式为随反应时间步进式加入反应系统,反应滞留时间为 30 分钟至 2 小时,优选为 1 小时。

[0015] 本发明的方法可在任何压力下进行,但优选为 0.1 至 11 大气压 (atm),以增加气体反应物的溶解度。

[0016] 本发明的方法中,该催化剂的使用量并没有严格的限制,该催化剂用量只需在最短的时间内使氨肟化反应能完全进行即可。

[0017] 本发明的方法中,该反应在溶剂存在的条件下进行。前述方法中,该溶剂包括,但不限于水、C₁ 至 C₅ 醇或其组合。

[0018] 前述方法中,本发明的方法是以批次式进行氨肟化反应,通常,以该含氮化合物、酮、溶剂及氧化剂的总重计,该催化剂的含量为 0.1 至 20wt%。

[0019] 本发明的方法中,反应可使用任何适当的反应容器或仪器,例如固定床、输送床、流化床、浆态搅拌、或连续流搅拌反应器在单相或两相系统中以批次式、连续式或半连续式的方式进行。

[0020] 本发明的方法,不仅工艺简单且具有原料转化率高及产物选择率高等优点,实利于产业上的应用。

具体实施方式

[0021] 以下通过特定的具体实施例说明本发明的实施方式,该领域技术人员可由本说明书所揭示的内容轻易地了解本发明的优点及功效。本发明也可通过其它不同的实施方式加以施行或应用,本说明书中的各项细节也可基于不同观点与应用,在不悖离本发明所揭示的精神下赋予不同的修饰与变更。

[0022] 本发明方法所使用的钛-硅分子筛在无水状态的化学式为

[0023] $(Mg_xTi_ySi)_zO_z$ 式 (I)

[0024] 其中, x 为 0.0001 至 0.02, y 为 0.001 至 0.07, z 为 $x+2y+2$ 。

[0025] 该钛-硅分子筛可为粉末状、团块状、微球状、单块状、挤出成型或其它任何型式。

[0026] 为得到该钛-硅分子筛,本发明还公开钛-硅分子筛的制法,包括:于碱性环境下将硅源、钛源、碱土金属源及模板剂混合均匀后,再加热得到混合胶体后;接着将该混合胶体于 100 至 200°C (优选为 140 至 185°C) 下进行水热反应持续 1 小时至 10 天 (优选为 6 小时至 3 天);最后于 300 至 800°C 升温条件下煅烧该经水热反应的含碱土金属的混合胶体 0.5 至 24 小时,以得到钛-硅分子筛。

[0027] 此外,本发明的固体催化剂的制法还可包括于形成混合胶体后,在该混合胶体中混入分散液,再对含分散液的混合胶体进行水热处理,其中,该分散液包括水和二氧化硅溶胶的分散液。

[0028] 水热反应合成得到的钛-硅分子筛晶体可以通过任何适当的传统方法将该晶体自反应溶液中分离出来,所述方法包括过滤、离心、倾析或其它类似的方式。

[0029] 本发明的钛-硅分子筛的制法中所使用的硅源,包括,但不限制于:硅粉(二氧化硅)、二氧化硅凝胶、二氧化硅溶胶、硅酸四烷基酯类,例如,硅酸四甲酯、硅酸四乙酯、硅酸四丙酯及硅酸四丁酯。二氧化硅溶胶的实例如:杜邦公司的 Ludox AS-40、Ludox AS-30、

Ludox AM-30、Ludox TM-40、Ludox TM-50、Ludox AM-30、Ludox HS-30、Ludox HS-40 或日产化学公司的 SNOWTEX-40、SNOWTEX-50、SNOWTEX-C、SNOWTEX-N、SNOWTEX-20L、SNOWTEX-ZL、SNOWTEX-UP 或其它类似产品。

[0030] 本发明的钛-硅分子筛的制法中所使用的钛源,包括,但不限制于:钛盐(如,钛卤化物)、钛酸四烷基酯。于优选实施例中所使用的钛源包括,但不限制于:钛酸四甲酯、钛酸四乙酯、钛酸四-正丙酯、钛酸四-正丁酯、钛酸四仲丁酯、钛酸四-异丁酯、钛酸四叔丁酯或其组合。

[0031] 本发明的钛-硅分子筛的制法中所使用的碱土金属源为镁源例如,镁烷氧化物或镁盐,如:镁卤化物、氢氧化镁、碳酸镁、磷酸镁、硫酸镁、硝酸镁、醋酸镁及硅酸镁。

[0032] 本发明的钛-硅分子筛的制法中所使用的模板剂,包括,但不限制于:含氮有机碱性物质水溶液或醇溶液,其中,该含氮有机碱性物质的浓度为 5 至 50wt%,优选为 20 至 40wt%。于优选实施例中,本发明的钛-硅分子筛的制法中所使用的含氮有机碱性物质的实例,包括,但不限制于:烷基铵氢氧化物,如:氢氧化四正丙基铵;氢氧化四正丁基铵;烷基铵卤化物,如:四正丙基溴化铵、四正丁基溴化铵的水溶液或醇溶液;有机胺,如:三乙胺、乙二胺。该醇溶液的醇包括具有 1 至 5 个碳原子的醇,例如,甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇及叔丁醇,该溶剂可加速钛-硅分子筛晶体的结晶。

[0033] 本发明的钛-硅分子筛的制法中,该混合胶体中的含氮有机碱性物质与硅的摩尔比为 0.1 至 0.5,优选为 0.15 至 0.45,最优选为 0.2 至 0.4。

[0034] 可通过改变含氮有机碱性物质的结构以控制钛-硅分子筛的构型,例如产生 MFI (ZSM-5)、MEL (ZSM-11)、BEA (beta)、ZSM-48、MTW (ZSM-12)、MCM-41 或其它预期的构型。举例而言,氢氧化四正丙基铵可使钛-硅分子筛为 MFI 构型。无论何种结构,目地均是为了将钛原子引入二氧化硅的网状结构中成为活性点。

[0035] 此外,本发明的钛-硅分子筛中,还可任选以含浸法、沉淀法、掺合法或其它类似方法并入其它过渡金属。含浸法是将过渡金属溶液分散于适当的溶剂后与分子筛混合形成已含浸过渡金属的钛-硅分子筛,并任选将该已含浸过渡金属的钛-硅分子筛作进一步的干燥以及煅烧,其中,该过渡金属的浓度范围为占本发明的钛-硅分子筛的总重的 0.01 至 10 重量百分比 (wt%),优选为 0.05 至 5wt%。以此法制得的已含浸过渡金属的钛-硅分子筛,该过渡金属位于该钛-硅分子筛的骨架内或骨架外。当利用该已含浸过渡金属的钛-硅分子筛作为氨肟化反应的催化剂时,全部或部分的过渡金属会进行还原反应。

[0036] 本发明的制备酮肟的方法中,所使用的含氮化合物,包括,但不限制于:氢氧化铵或氨。

[0037] 本发明的制备酮肟的方法所使用的氧化剂为过氧化氢 (H_2O_2),包括可以产生或释放过氧化氢的各种化合物。

[0038] 当使用含浸过渡金属的钛-硅分子筛作为催化剂,则本发明的方法所使用的过氧化氢可为原位生成。举例而言,将氢气与氧气通入含有该含浸过渡金属(例如钨、铂)的钛-硅分子筛的氨肟化反应器中,以产生过氧化氢。

[0039] 本发明制备酮肟的方法中,还可添加额外的溶剂,以溶解钛-硅分子筛以外的反应物(如,含氮化合物、酮及氧化剂),并提供较好的温度控制,以增加氨肟化反应的速率和选择率,其中,以该氨肟化反应混合物的重量计,该溶剂占该氨肟化反应混合物重量的 1 至

99wt%，且该溶剂于氨脲化反应的温度下为液态。

[0040] 本发明的酮脲的制法中，该溶剂包括，但不限于：醇类或水，且水的存在对于氨脲化反应并不会有明显负面的影响。

[0041] 以下通过特定的具体实施例进一步说明本发明的实施方式，该领域技术人员可由本说明书所揭示的内容了解本发明的其它优点与功效。本发明的实施例如下所示，但本发明并不限于这些实施例。

[0042] 比较例 1

[0043] 将 500 毫升 (mL) 圆底烧瓶于真空系统中进行氮封，加入 30 克 (g) 的硅酸四乙酯、56g (20wt%) 的四正丙基氢氧化铵异丙醇溶液，并于 5°C 持续搅拌，待温度平衡后加入 1.467g 钛酸四正丁酯至圆底烧瓶中，并且持续搅拌 1 小时。接着，以等压加料管缓慢添加 44.8g 水，于 1.5 小时添加完毕后，搅拌 1 小时，待回温至室温后再搅拌 1 小时，以获得胶体混合物，接着于 85°C 下除醇 2 小时。在此时同时制备分散液，取 10.8g 二氧化硅溶胶溶液（杜邦公司；Ludox AS-40）分散于 73.5g 水中，并将该分散液加入除醇后的胶体混合物中，再搅拌 1 小时。将此含分散液的经除醇的胶体混合物封入聚四氟乙烯内衬的不锈钢耐压罐中。并于 180°C 进行水热处理 120 小时，将固体与液体分离后，固体部分以水洗至中性，于 100°C 干燥及 550°C 煅烧 8 小时，以获得比较例 1 的钛-硅分子筛。

[0044] 本发明的钛-硅分子筛的制备

[0045] $(Mg_xTi_ySi)_zO_z$ 式 (I)

[0046] 实施例 1

[0047] 将 500mL 圆底烧瓶于真空系统中进行氮封，加入 30g 的硅酸四乙酯、56g (20wt%) 四正丙基氢氧化铵异丙醇溶液，并于 5°C 持续搅拌，待温度平衡后加入 1.467g 钛酸四正丁酯至圆底烧瓶中，并且持续搅拌 1 小时。接着，取 0.1331g 硫酸镁 ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) 与 44.8g 水充分混合后，以等压加料管缓慢添加至圆底烧瓶中，于 1.5 小时添加完毕后，搅拌 1 小时，以获得胶体混合物，接着于 85°C 下除醇 2 小时。在此时同时制备分散液，取 21.60g 二氧化硅溶胶溶液（杜邦公司；Ludox AS-40）分散于 147g 水中，并将该分散液加入除醇后的胶体混合物中，再搅拌 1 小时。将此含分散液的经除醇的胶体混合物封入聚四氟乙烯内衬的不锈钢耐压罐中。并于 180°C 进行水热处理 120 小时，将固体与液体分离后，固体部份以水洗至中性，于 100°C 干燥及 550°C 煅烧 8 小时，以获得本发明的钛-硅分子筛（实施例 1），其于无水状态的化学式如式 (I) 所示，其中，x 为 0.0025，y 为 0.02，z 为 2.0425。

[0048] 实施例 2 及 3

[0049] 以与实施例 1 相同的制法制备，其差异仅在于依下述的硫酸镁用量在各实施例中分别为 0.2662g (实施例 2)、0.3993g (实施例 3)，实施例 2 及 3 所制得的本发明的钛-硅分子筛于无水状态的化学式如表 1 所示。

[0050] 实施例 4

[0051] 将 500mL 圆底烧瓶于真空系统中进行氮封，加入 30g 硅酸四乙酯、56g (20wt%) 四正丙基氢氧化铵异丙醇溶液，并于 5°C 持续搅拌，待温度平衡后加入 1.98g 钛酸四正丁酯至圆底烧瓶中，并且持续搅拌 1 小时。接着，取 0.1331g 硫酸镁 ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) 与 44.8g 水充分混合后，以等压加料管缓慢添加至圆底烧瓶中，于 1.5 小时添加完毕后，搅拌 1 小时，以获得胶体混合物，接着于 85°C 下除醇 2 小时。在此时同时制备分散液，取 21.60g 二氧化硅溶胶

溶液（杜邦公司；Ludox AS-40）分散于 147g 水中，并将该分散液加入除醇后的胶体混合物中，再搅拌 1 小时。将此含分散液的经除醇的胶体混合物封入聚四氟乙烯内衬的不锈钢耐压罐中。并于 180℃ 进行水热处理 120 小时，将固体与液体分离后，固体部份以水洗至中性，于 100℃ 干燥及 550℃ 煅烧 8 小时，以获得本发明的钛-硅分子筛（实施例 4），其于无水状态的化学式如式 (I) 所示。

[0052] 实施例 5 及 6

[0053] 以与实施例 4 相同的制法制备，其差异仅在于依下述的硫酸镁用量在各实施例中分别为 0.2662g（实施例 5）、0.3993g（实施例 6），实施例 5 及 6 所制得的本发明的钛-硅分子筛于无水状态的化学式如表 1 所示。

[0054] 表 1

[0055]

	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
化学式	$(\text{Mg}_{0.005}\text{Ti}_{0.02}\text{Si})\text{O}_{2.045}$	$(\text{Mg}_{0.0075}\text{Ti}_{0.02}\text{Si})\text{O}_{2.0475}$	$(\text{Mg}_{0.0025}\text{Ti}_{0.027}\text{Si})\text{O}_{2.0565}$	$(\text{Mg}_{0.005}\text{Ti}_{0.027}\text{Si})\text{O}_{2.059}$	$(\text{Mg}_{0.0075}\text{Ti}_{0.027}\text{Si})\text{O}_{2.0615}$

[0056] 酮肟的制备

[0057] 实施例 7 至 12

[0058] 分别使用比较例 1 与实施例 1 至 6 制得的钛-硅分子筛作为催化剂使丁酮与氢氧化铵进行氨肟化反应产生丁酮肟，反应步骤如下：

[0059] 于三颈瓶中置入 1.1g 钛-硅分子筛、3.68 克丁酮及 12.43 克 28wt% 氢氧化铵溶液混合均匀后于密闭条件下，以空气建压至 1 大气压 (atm)，反应温度维持于 60℃，接着以每分钟 1.0 毫升的进料速率加入 4.96g 过氧化氢 (35wt%) 至反应系统中，并利用恒压设备将压力维持在 1atm。待过氧化氢进料完毕后，反应滞留 1 小时将反应液取出，并将各催化剂与反应液分离。并对该分离后的各反应液进行气相层析及滴定仪分析。

[0060] 利用气相色谱及滴定仪分析丁酮的转化率及各产物的浓度，结果显示于表 2。

[0061] 表 2

[0062]

丁酮氨肟化反应	催化剂	X _K (%)	S _{Ox} (%)	X _H (%)	S _H (%)	Y _{Ox} (%)
实施例 7	比较例 1	97.93	89.76	99.82	87.98	87.90
实施例 8	实施例 1	97.03	94.84	99.73	92.18	92.02
实施例 9	实施例 2	96.38	96.05	99.78	92.85	92.57
实施例 10	实施例 3	97.96	94.71	99.80	92.93	92.78
实施例 11	实施例 4	98.35	94.53	99.93	93.24	92.97
实施例 12	实施例 5	97.46	96.09	99.75	93.90	93.65
实施例 13	实施例 6	97.55	93.07	99.33	91.50	90.79

[0063] X_K: 丁酮转化率 = 丁酮消耗摩尔数 / 丁酮投入摩尔数 × 100% ;

[0064] S_{Ox}: 丁酮肟选择率 = 丁酮肟产出摩尔数 / 丁酮消耗摩尔数 × 100% ;

[0065] X_H: 过氧化氢转化率 = 过氧化氢消耗摩尔数 / 过氧化氢投入摩尔数 × 100% ;

[0066] S_H: 过氧化氢选择率 = 丁酮肟产出摩尔数 / 过氧化氢消耗摩尔数 × 100% ;

[0067] Y_{Ox}: 丁酮肟产率 = 丁酮肟产出摩尔数 / 丁酮投入摩尔数 × 100%。

[0068] 请参阅表 2, 使用本发明的含镁的钛-硅分子筛(实施例 8 至 13)催化的氨肟化反应, 丁酮、过氧化氢的选择率与丁酮肟产率皆优于使用已知钛-硅分子筛(实施例 7)催化的氨肟化反应。

[0069] 此外, 相较于实施例 7, 含镁的钛-硅分子筛中的镁离子添加量较低(如实施例 8 及 11)时, 在丁酮及过氧化氢转化率相近的情况下, 通过提升丁酮及过氧化氢的选择率, 明显提升丁酮肟产率。

[0070] 再者, 相较于实施例 8, 本发明的实施例 9 及 10, 镁的钛-硅分子筛中的镁离子添加量增加时, 可提升过氧化氢的转化率。

[0071] 由上述实施例所示, 本发明的方法, 不仅工艺简单同时又能在保有较高的酮及过氧化氢的转化率条件下, 拥有酮及过氧化氢选择率高及酮肟产率高等优点, 实具提升生产效益的功效。

[0072] 上述实施例仅例示说明本发明的原理及其功效, 而非用于限制本发明。任何该领域技术人员均可在不违背本发明的精神及范畴下, 对上述实施例进行修饰与改变。因此, 本发明的权利保护范围, 应如权利要求书所列。