

TS-1 分子筛催化苯乙酮肟化反应

章永洁^{1,2}, 王亚权², 刘腾飞², 米镇涛², 吴魏³, 闵恩泽³, 齐涛¹

(1. 中国科学院过程工程研究所绿色过程与工程重点实验室, 北京 100080;

2. 天津大学化工学院绿色合成与转化教育部重点实验室, 天津 300072; 3. 北京石油化工科学研究院, 北京 100083)

摘要: 研究了钛硅分子筛(TS-1)催化苯乙酮肟化反应中溶剂、反应温度、助催化剂(氧化铝和乙酸铵)、氨水及 H₂O₂ 用量对反应的影响. 结果表明, 适宜的溶剂为乙醇, 最佳反应温度为 80 °C, 助催化剂乙酸铵在溶液中的浓度不低于 0.43% (ω) 时能显著提高苯乙酮肟化反应的转化率, 而 Al₂O₃ 的作用不明显. 为了获得较高的转化率, 物料中 NH₃/苯乙酮以及 H₂O₂/苯乙酮的摩尔比应分别控制在 2.00 和 1.27 以上.

关键词: 钛硅分子筛; 苯乙酮; 肟化; 苯乙酮肟; H₂O₂; 催化

中图分类号: TQ234.21 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2006)06-0922-04

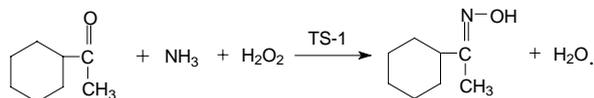
1 前言

苯乙酮肟是重要的有机合成中间体, 可以通过贝克曼重排形成乙酰苯胺^[1]. 乙酰苯胺是重要的药物和有机合成的原料, 用于合成磺胺类药物、止痛剂、退热剂和防腐剂, 还可用来制造染料中间体等^[2]. 苯乙酮肟还可用于合成脲醚. 脲醚可以高度立体选择性地被还原为手性胺^[3], 也可以直接用脲制备手性胺^[4]. 苯乙酮肟还是制备光敏粘合剂的重要原料^[5]. 苯乙酮是合成苯乙酮肟的原料, 它是一种分子较大的酮, 很难进入 TS-1 的孔道中反应, 文献^[6-8]报道的肟化反应结果并不理想. Thiele 等^[6]发现通过提高肟化反应溶液中 NH₄⁺ 的浓度可以大幅提高反应收率, 并且指出羧酸的铵盐尤其是乙酸铵效果更好. 本工作在此基础上考察了苯乙酮肟化反应条件对苯乙酮转化率和苯乙酮肟选择性的影响.

2 实验

2.1 原理

TS-1 分子筛催化苯乙酮肟化反应的主要反应式如下:



2.2 实验原料

TS-1 分子筛催化剂(基本结构单元为 -Ti-O-Si-, Ti/Si=1:37)由北京石油化工科学研究院提供, 苯乙酮、过氧化氢(28%, ω)、氨水(25%, ω)、无水乙醇、甲醇、异丙醇、叔丁醇、乙酸铵、Al₂O₃ 均为分析纯.

2.2 实验方法

鉴于前期研究工作^[9-11], 反应在 250 mL 带机械搅拌的具有聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中进行, 依次加入催化剂、苯乙酮、溶剂、助催化剂、氨水, 搅拌均匀并升至反应温度后, 通过计量泵连续加入过氧化氢(进料速度为 0.1 mL/min), 停加后继续搅拌 1 h, 然后将混合物冷却至室温, 分离除去催化剂的产物经色谱质谱联用仪分析, 确定主产物为苯乙酮肟, 反应的转化率和选择性用 HP-5890 气相色谱仪氢焰检测器分析, 色谱柱为 OV-17, 内标物为正庚醇, 反应液中的 H₂O₂ 采用碘量法分析.

2.3 数据处理方法

苯乙酮转化率的计算采用内标法, 苯乙酮肟选择性的计算采用归一法.

苯乙酮转化率(%) =

$$\frac{\text{反应投入的苯乙酮量} - \text{反应后剩余苯乙酮量}}{\text{反应投入的苯乙酮量}}$$

$$\text{苯乙酮肟选择性}(\%) = \frac{\text{苯乙酮肟峰面积}}{\text{苯乙酮肟峰面积} + \text{副产物峰面积}}$$

$$\text{H}_2\text{O}_2 \text{ 的利用率}(\%) = \frac{\text{生成的苯乙酮肟的物质的量}(\text{mol})}{\text{反应消耗的 H}_2\text{O}_2 \text{ 的物质的量}(\text{mol})}$$

3 结果与讨论

3.1 溶剂的影响

酮的肟化反应要求溶剂能够充分溶解酮和脲, 本工作考察了几种适合酮肟化反应的溶剂. 从表 1 可以

收稿日期: 2005-12-20, 修回日期: 2006-02-06

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)基金资助项目(编号: 2000048005)

作者简介: 章永洁(1975-), 女, 河北省迁安市人, 博士后, 从事化工清洁工艺方面的研究; 齐涛, 通讯联系人, Tel: 010-82627090.

看出, 几种溶剂中, 苯乙酮转化率和苯乙酮肟选择性差别不大, 其中最好的是乙醇, 反应转化率为 96.0%, 选择性为 96.4%. 这一结果与环己酮氨肟化反应中溶剂的效果有所不同, 环己酮氨肟化反应中叔丁醇是最好的溶剂^[9]. 以下反应中选乙醇作溶剂.

表 1 溶剂对苯乙酮氨肟化反应的影响

Solvent	Conversion rate (%)	Selectivity (%)
Methanol	95.5	94.9
Ethanol	96.0	96.4
Isopropanol	95.6	95.5
<i>t</i> -Butanol	94.3	94.4

Note: The reaction conditions are 80 °C, 1.50 g TS-1, 18.60 g acetophenone, $n(\text{acetophenone}):n(\text{NH}_3):n(\text{H}_2\text{O}_2)=1:2.17:1.27$, ammonium acetate content 5.00% (ω) (based on the liquid mixture), and solvent 53 mL.

3.2 反应温度的影响

在其他条件不变时, 温度对反应的转化率有很大影响. 从图 1 可以看出, 70 °C 时转化率已达到 95.4%, 反应温度升高到 80 °C, 转化率略微增加到 96.0%, 而温度继续升高至 90 °C 时, 转化率突然下降到 92.1%. 这可能是由于温度超过 80 °C 时, NH_2OH 大量分解, 而 NH_2OH 被认为是肟化反应中重要的中间体^[12]. 从图还可以看出, 在所考察的温度范围内选择性变化不大, 这可能是由于苯乙酮分子中苯环的位阻作用, 使苯乙酮生成副产物的速度低. 因此在以下反应中将 80 °C 定为反应温度.

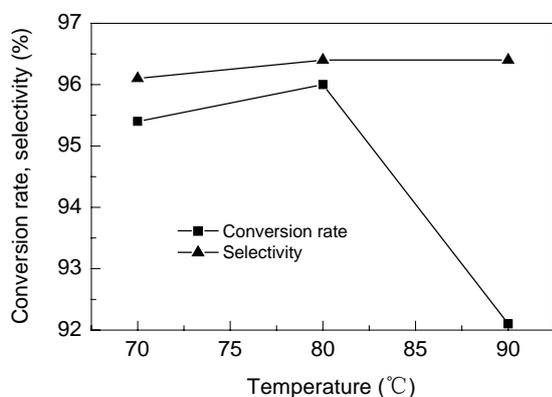


图 1 反应温度对苯乙酮氨肟化反应的影响
Fig.1 Influence of temperature on ammoxidation of acetophenone

3.3 助催化剂的影响

Al_2O_3 和乙酸铵都曾被作为苯乙酮氨肟化反应的助催化剂来提高反应的转化率和选择性. Al_2O_3 加入量对氨肟化反应的影响列于表 2, 可以看出, 随 Al_2O_3 加入量的增加, 苯乙酮氨肟化反应的选择性和转化率均有所降低.

图 2 是在其他条件不变时, 乙酸铵加入量对苯乙酮氨肟化反应的影响. 从图可以看出, 乙酸铵的加入量对

反应影响显著, 不添加乙酸铵时, 反应的转化率很低, 只有 66.8%, 选择性为 94.4%. 随乙酸铵加入量的增加反应转化率迅速增加, 当乙酸铵加入量达 0.43% (ω) 时, 苯乙酮转化率为 95.8%, 选择性也增加到 96.4%. 继续增加乙酸铵时, 转化率和选择性不再增加, 基本稳定. 因此, 0.43% (ω) 是液相中乙酸铵加入量的最低限, 只有保证乙酸铵加入量在这一浓度以上才能获得满意的转化率. 为了避免乙酸铵加入量的影响, 以下实验中乙酸铵的加入量均采用在液相中的浓度为 5.00% (ω). 乙酸铵促进苯乙酮氨肟化反应的机理还需进一步的研究.

表 2 Al_2O_3 加入量对苯乙酮氨肟化反应的影响

Table 2 Influence of Al_2O_3 content on ammoxidation of acetophenone

$m(\text{Al}_2\text{O}_3)/m(\text{TS-1})$	Conversion rate (%)	Selectivity (%)
0.00	66.8	94.4
0.10	90.1	93.5
0.50	90.8	94.0
1.00	90.6	93.6
10.00	72.3	94.0

Note: The other conditions are the same as listed in Table 1.

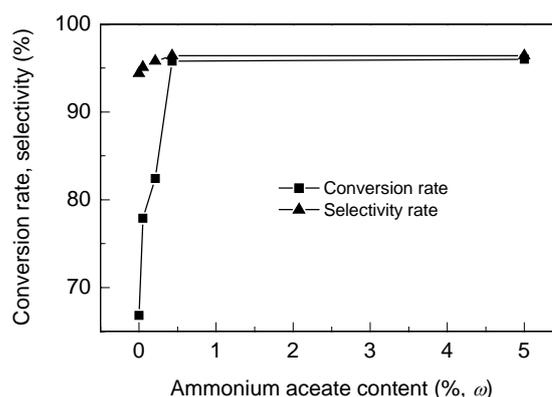


图 2 乙酸铵加入量对苯乙酮氨肟化反应的影响
Fig.2 Influence of ammonium acetate content on ammoxidation of acetophenone

3.4 NH_3 加入量的影响

由图 3 可以看出, 在苯乙酮氨肟化反应中 NH_3 的加入量起重要作用. 在其他条件不变时, NH_3 与苯乙酮的摩尔比由 1.20 增加到 2.00, 转化率由 78.5% 增加到 96.0%, 选择性由 95.2% 略增到 95.8%. 继续增加 NH_3 的加入量转化率和选择性变化不大.

3.5 H_2O_2 加入量的影响

图 4 是在其他条件不变时 H_2O_2 加入量的影响. 由图可以看出, 当 H_2O_2 与苯乙酮的摩尔比由 1.10 增加至 1.27, 苯乙酮肟的选择性基本没有变化, 但苯乙酮的转化率由 82.7% 增加至 96.0%, H_2O_2 的利用率基本相同, 表明增加的 H_2O_2 主要参加了肟化反应. 而当 H_2O_2 与苯

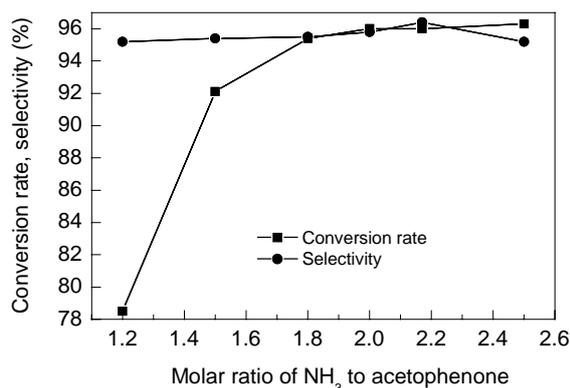


图3 NH₃加入量对苯乙酮氨肟化反应的影响
Fig.3 Influence of NH₃ content on ammoximation of acetophenone

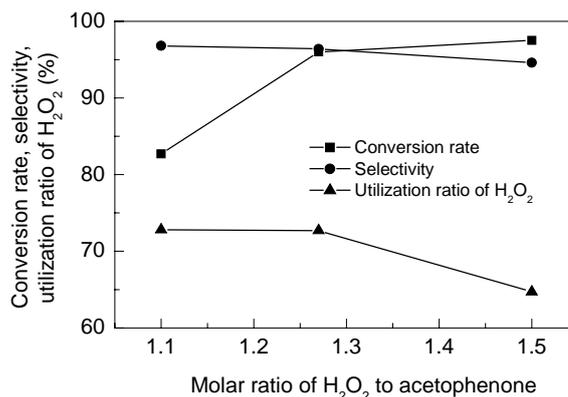


图4 H₂O₂加入量对苯乙酮氨肟化反应的影响
Fig.4 Influence of H₂O₂ content on ammoximation of acetophenone

乙酮的摩尔比由 1.27 继续增加至 1.50, 苯乙酮转化率略增至 97.5%, 但 H₂O₂ 的利用率却由 72.7% 降至 64.7%.

H₂O₂ 在碱性环境中易分解^[13], 因为在氨肟化反应中 NH₃ 是过量的, 所以在该碱性条件下 H₂O₂ 可能会分解, 导致 H₂O₂ 的利用率低; 另外, 在氨肟化反应中, 首先是 H₂O₂ 与 NH₃ 在 TS-1 催化作用下生成 NH₂OH, 然后生成的 NH₂OH 再与酮反应转化成肟^[12]. 由于苯乙酮分子很大, 所以第二步反应主要在催化剂的外表面进行. 因此, 在催化剂内表面生成的 NH₂OH 可能有一部分在扩散到外表面之前就已经分解了, 这也是 H₂O₂ 利用率低的另一原因.

4 结论

研究了溶剂、反应温度、助催化剂、NH₃ 及 H₂O₂ 加入量对 TS-1 催化苯乙酮氨肟化反应的影响. 结果表明, 各种溶剂对反应影响差别不大, 其中乙醇最好; 80 °C 为反应的最佳温度; 乙酸铵作为助催化剂, 在溶液中浓度不低于 0.43% (ω) 时能显著提高苯乙酮氨肟化反应的转化率, 而 Al₂O₃ 的作用不明显; 为了获得较高的转化率, 物料中 NH₃ 和苯乙酮以及 H₂O₂ 和苯乙酮的摩尔比应分别控制在 2.00 和 1.27 以上.

参考文献:

- [1] Sato H, Yoshioka H, Izumi Y. Homogeneous Liquid-phase Beckmann Rearrangement of Oximes Catalyzed by Phosphorous Pentoxide and Accelerated by a Fluorine-containing Strong Acid [J]. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1999, 149(1/2): 25–32.
- [2] 章思规. 实用精细化学品手册, 有机卷(上册) [M]. 北京: 化学工

业出版社, 1996. 17–18.

- [3] Li C B, Cui Y, Zhang W Q, et al. A Convenient and Efficient Procedure for Oxime Ethers [J]. *Chin. Chem. Lett.*, 2002, 13(2): 95–96.
- [4] Kim M J, Ahn Y, Choi Y K, et al. Method for Preparing Chiral Amines [P]. WO Pat.: 03 048 151, 2003–06–12.
- [5] Ishizawa H, Fukui H, Kuroda T. Compounds Generating Amine by Irradiation with Light, Photo-setting Compositions and Photoreactive Adhesive Compositions [P]. US Pat.: 20030 166 738, 2003–09–04.
- [6] Thiele G F, Schiffer T, Oentink G. Process for Production of Oximes Cocatalyzed by Ammonium Salts or Substituted Ammonium Salts [P]. US Pat.: 6 462 235, 2002–10–03.
- [7] Mantegazza M A, Petrini G. Catalytic Process for the Production of Oximes [P]. US Pat.: 5 498 793, 1996–03–12.
- [8] Thiele G F, Hasenzahl S, Schiffer T. Process for Preparing Oximes [P]. US Pat.: 20 020 058 840, 2002–05–16.
- [9] Wu C T, Wang Y Q, Mi Z T, 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.
- [10] Liu T F, Meng X K, Wang Y Q, et al. Integrated Process of H₂O₂ Generation through Anthraquinone Hydrogenation–Oxidation Cycles and the Ammoximation of Cyclohexanone [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, 43(1): 166–172.
- [11] Zhang Y J, Wang Y Q, Bu Y F, et al. Reaction Mechanisms of the Ammoximation of Ketones Catalyzed by TS-1 [J]. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2006, 87(1): 25–32.
- [12] Zecchina A, Bordiga S, Lamberti C, et al. Structural Characterization of Ti Centres in Ti-silicalite and Reaction Mechanisms in Cyclohexanone Ammoximation [J]. *Catal. Today*, 1996, 32(1/4): 97–106.
- [13] Kroschwitz J I. *Encyclopedia of Chemical Technology* [M]. New York: John Wiley & Sons, 1991. 967.

Ammoximation of Acetophenone Catalyzed by TS-1 Molecular Sieve

ZHANG Yong-jie^{1,2}, WANG Ya-quan², LIU Teng-fei², MI Zhen-tao², WU Wei³, MIN En-ze³, QI Tao¹

(1. Key Lab. Green Process Eng., Inst. Process Eng., CAS, Beijing 100080, China;

2. Key Lab. Green Chem. Technol., Sch. Chem. Eng. & Technol., Tianjin Univ., Tianjin 300072, China;

3. Res. Inst. Petroleum Processing, Beijing 100083, China)

Abstract: The ammoximation of acetophenone to acetophenone oxime with 28%(ω) H_2O_2 over TS-1 molecular sieve catalyst was studied. The influences of various parameters such as solvent, temperature, auxiliary catalyst (alumina and ammonium acetate), molar ratios of NH_3 to acetophenone and H_2O_2 to acetophenone on the reaction were investigated. The results show that the best solvent is ethanol and the optimal reaction temperature 80 °C, and ammonium acetate can promote the formation of acetophenone oxime. In order to achieve the high yield, the molar ratios of NH_3 to acetophenone and H_2O_2 to acetophenone should be kept above 2.00 and 1.27, respectively.

Key words: TS-1 molecular sieve; acetophenone; ammoximation; acetophenone oxime; hydrogen peroxide; catalysis