

钛硅分子筛/ H_2O_2 体系催化合成丁酮肟的反应行为

杨俊霞, 姚明恺, 赵松, 刘月明, 吴鹏, 何鸣元

华东师范大学化学系上海市绿色化学与化工过程绿色化重点实验室, 上海 200062

摘要: 钛硅分子筛/ H_2O_2 体系催化酮氨肟化反应合成肟的过程中, 产物肟的反应行为直接影响氨肟化过程的反应效率和操作稳定性. 在 Ti-MWW/ H_2O_2 体系催化丁酮氨肟化反应中研究了产物丁酮肟的反应行为, 发现 Ti-MWW 和 H_2O_2 的共同作用促使丁酮肟发生水解, 生成丁酮和氮氧化物, 使得反应体系从碱性变成了酸性. TS-1/ H_2O_2 体系及产物环己酮肟均存在类似的现象.

关键词: 钛硅分子筛; 过氧化氢; 丁酮; 丁酮肟; 环己酮; 环己酮肟; 水解

中图分类号: O643

文献标识码: A

Reaction Behavior for Synthesis of Methyl Ethyl Ketone Oxime Catalyzed by Titanosilicate/ H_2O_2 Systems

YANG Junxia, YAO Mingkai, ZHAO Song, LIU Yueming*, WU Peng, HE Mingyuan

Shanghai Key Laboratory of Green Chemistry and Chemical Processes, Department of Chemistry,
East China Normal University, Shanghai 200062, China

Abstract: In the preparation process of oxime over the titanosilicate/ H_2O_2 system, the reaction performance of oxime influenced the efficiency and stability of the process directly. The reaction behavior of methyl ethyl ketone oxime produced from ammoximation of methyl ethyl ketone catalyzed by the Ti-MWW/ H_2O_2 system was studied. The Ti-MWW and H_2O_2 together resulted in the hydrolysis of methyl ethyl ketone oxime to methyl ethyl ketone, NO_x , etc. Thus, the system was from alkalinescence to acidity. The same phenomena also existed in the TS-1/ H_2O_2 system for cyclohexanone oxime production. This experimental result was beneficial for the increase of the efficiency and the stability of the process over the titanosilicate/ H_2O_2 system.

Key words: titanosilicate molecular sieve; hydroperoxide; methyl ethyl ketone; methyl ethyl ketone oxime; cyclohexanone; cyclohexanone oxime; hydrolysis

环己酮肟和丁酮肟等肟类是重要的化工原料^[1~3]. 肟的传统生产方法是羟胺法, 主要是先通过羟胺盐和酮进行肟化反应, 再经氨水中和、分离制得肟^[3,4]. 羟胺法存在着操作过程复杂、能耗高、污染严重等问题. 钛硅分子筛的成功开发使得酮、氨和 H_2O_2 一步反应合成肟类成为现实^[5~11].

在钛硅分子筛/ H_2O_2 体系催化酮氨肟化反应过程中, 提高反应效率和操作稳定性的关键是避免氮氧化物、硝基化合物的产生. 因为产生的氮氧化物溶于水会改变反应体系的碱性而影响氨肟化反应; 如果反应体系变为酸性, 则肟化反应会停止. 一般认

为, 较高的反应温度可使反应过程中生成的羟胺被 H_2O_2 进一步氧化分解为氮氧化物、亚硝酸或硝酸等, 从而降低产物的选择性^[10,11]. 在 Ti-MWW/ H_2O_2 体系催化丁酮氨肟化合成丁酮肟的反应过程中, 我们发现, 当丁酮完全转化为丁酮肟后, 继续延长反应时间, 丁酮转化率从 99% 以上逐渐降低, 同时体系从碱性逐渐变为酸性. 这意味着在 Ti-MWW/ H_2O_2 体系中生成的丁酮肟又被水解生成了丁酮. 夏丽贞等^[7]在 TS-1/ H_2O_2 体系催化丁酮氨肟化反应过程中发现, 当 H_2O_2 /丁酮摩尔比从 1.5 增加至 2.0 时, 丁酮转化率也逐渐降低, 表明过量的 H_2O_2 导致丁酮肟水解生成了

收稿日期: 2009-06-30.

联系人: 刘月明. Tel/Fax: (021)62232058; E-mail: ymliu@chem.ecnu.edu.cn

基金来源: 国家高技术研究发展计划 (863 计划, 2007AA03Z342, 2008AA030801); 上海市科委基金 (06SR07101); 国家重点基础研究发展计划 (973 计划, 2006CB202508); 上海市重点学科建设项目基金 (B409).

丁酮. 钛硅分子筛/ H_2O_2 体系催化酮的氨肟化过程的反应机理为, 氨与 H_2O_2 在钛硅分子筛催化剂的作用下先形成羟胺中间体, 然后与酮反应生成肟^[8,10]. 这说明在钛硅分子筛的催化过程中 H_2O_2 的反应行为非常关键, 一方面参与形成羟胺中间体, 另一方面又可以进一步氧化羟胺中间体^[10,11].

为进一步探究钛硅分子筛/ H_2O_2 体系中合成产物肟的反应行为及其影响因素, 特别是 H_2O_2 在反应过程中的作用, 本文对丁酮在 Ti-MWW/ H_2O_2 体系中的氨肟化产物丁酮肟的反应行为进行了系统的研究, 同时对 TS-1/ H_2O_2 体系中合成产物环己酮肟的反应行为也进行了考察. 这对于提高钛硅分子筛/ H_2O_2 体系催化酮氨肟化过程的反应效率和操作稳定性具有指导意义.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备和表征

利用水热合成法制备了 Si/Ti 摩尔比为 38 的 Ti-MWW 分子筛^[12]和 Si/Ti 摩尔比为 40 的 TS-1 分子筛^[13]. 分子筛的晶相采用 Bruker D8 ADVANCE 型 X 射线衍射 (XRD) 仪进行测定 ($\text{Cu K}\alpha$ 射线, 扫描范围 $2\theta = 5^\circ \sim 35^\circ$). 分子筛中 Ti 的状态采用 Shimadzu UV-2550 型紫外-可见 (UV-Vis) 光谱仪进行测定 (BaSO_4 为参照, 测试范围 190~500 nm). 分子筛中 Ti 的含量采用 Thermo IRIS Intrepid II 型电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP) 进行分析测定.

1.2 催化剂的性能评价

丁酮 (MEK) 氨肟化合成丁酮肟 (MEKO) 反应在三颈烧瓶中进行. 将 0.75 g 催化剂, 50 mmol MEK (AR), 100 mmol $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (AR, 25%), 以 2.1 ml H_2O 和 7.2 g 叔丁醇 (AR) 为混合溶剂, 一起加入到三颈烧瓶中, 并将 60 mmol H_2O_2 (AR, 30%) 以匀速在 90 min 内滴加完毕, 反应温度为 335 K, 磁力搅拌, 定时采样. 采用上海灵华仪器有限公司 GC9890A 型气相色谱仪测定 MEK 的转化率和 MEKO 的选择性.

考察 MEKO (CP) 或环己酮肟 (CP) 在 Ti-MWW/ H_2O_2 体系中的水解反应参照上述反应条件, 反应物为 MEKO 或环己酮肟和 H_2O_2 , 溶剂不变. 采用气相色谱仪测定 MEKO 的转化率和 MEK 的选择性. pH 值采用上海大普仪器有限公司 PHS-3C 型精密酸度计测定. H_2O_2 残留量采用碘量法测定.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征结果

图 1 为 Ti-MWW 和 TS-1 分子筛的 XRD 谱. 可以看出, 合成得到的 Ti-MWW 和 TS-1 分别具有典型的 MWW 和 MFI 拓扑结构特征峰, 为分子筛纯相.

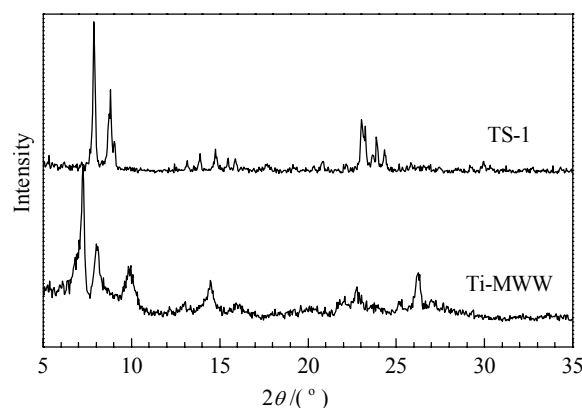


图 1 Ti-MWW 和 TS-1 分子筛的 XRD 谱

Fig. 1. XRD patterns of Ti-MWW and TS-1 molecular sieves.

图 2 为 Ti-MWW 和 TS-1 分子筛的 UV-Vis 谱. 可以看出, 合成得到的 Ti-MWW 和 TS-1 分子筛只在波长为 220 nm 处出现强吸收峰, 说明分子筛中的 Ti 物种处于四配位骨架状态.

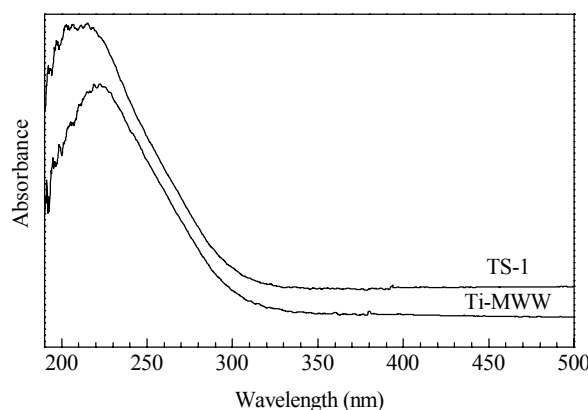


图 2 Ti-MWW 和 TS-1 分子筛的 UV-Vis 谱

Fig. 2. UV-Vis spectra of Ti-MWW and TS-1 molecular sieves.

2.2 Ti-MWW 分子筛对丁酮氨肟化反应的催化性能

图 3 为 Ti-MWW/ H_2O_2 体系对丁酮氨肟化反应的催化性能. 可以看出, 反应时间为 80~110 min 时, MEK 的转化率和 MEKO 的选择性均在 99% 以上, 体系的 pH 值为 8.00~9.50; 继续延长反应时间至 170

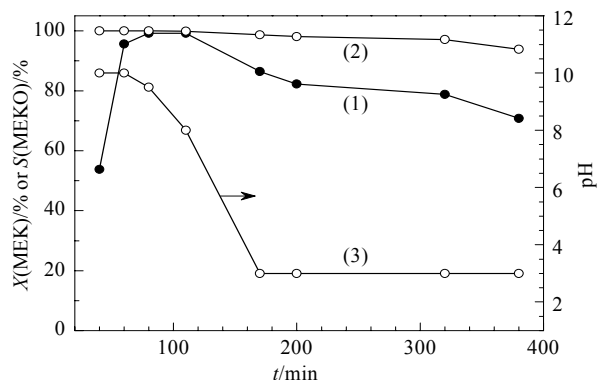


图3 Ti-MWW/ H_2O_2 体系对丁酮氨肟化反应的催化性能

Fig. 3. Catalytic performance of the Ti-MWW/ H_2O_2 system for synthesis of MEKO from MEK. (1) $X(\text{MEK})$; (2) $S(\text{MEKO})$; (3) pH value. Reaction conditions: $n(\text{MEK}) = 50 \text{ mmol}$; $n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 100 \text{ mmol}$; $n(\text{H}_2\text{O}_2) = 60 \text{ mmol}$; $m(t\text{-BuOH}) = 7.2 \text{ g}$; $V(\text{H}_2\text{O}) = 2.1 \text{ ml}$; $m(\text{Ti-MWW}) = 0.75 \text{ g}$; $T = 335 \text{ K}$. MEK—methyl ethyl ketone; MEKO—methyl ethyl ketone oxime.

min 时, MEK 的转化率下降到 86%, 体系的 pH 值为 3.00, 变成了酸性; 再延长反应时间至 380 min 时, MEK 的转化率下降到 70%, MEKO 的选择性下降到 93%, 体系的 pH 值仍为 3.00. 这与文献[7]中 MEK 转化率降低的现象一致. 一般认为, 传统的羟胺法合成丁酮肟反应是在酸性条件下进行的, 而在钛硅分子筛/ H_2O_2 体系中合成丁酮肟反应需要在碱性条件下进行. 但是, 在 Ti-MWW/ H_2O_2 体系中合成丁酮肟的反应随着反应时间的延长, 体系的 pH 值逐渐降低最后变为酸性, 有必要探究其根源, 以及 H_2O_2 对产物 MEKO 反应行为的影响.

2.3 影响合成 MEKO 反应的因素

我们从 MEKO 为反应物出发, 考察了多种因素对合成 MEKO 反应的影响, 结果列于表 1. 可以看出, 仅有 Ti-MWW 存在时 (No. 1), MEKO 的转化率和反

应体系的 pH 值不发生变化. 这说明尽管 Ti-MWW 分子筛中存在有硅羟基、钛羟基和硼羟基等弱酸位^[13], 但并未导致 MEKO 发生水解. 在仅有 H_2O_2 作用时 (No. 2), 产物中有丁酮生成, pH 值也有些变化 (由 3.00 降至 2.95); 继续反应 2 h 时 (No. 3), MEKO 的转化率升高, pH 值继续降至 2.80. 这说明 MEKO 能在 H_2O_2 作用下发生水解生成丁酮, 同时伴有体系的 pH 值降低.

在 Ti-MWW 与 H_2O_2 共同作用时 (No. 4), MEKO 的转化率达到 11.3%, 体系的 pH 值由 3.00 降至 2.50. 这说明 Ti-MWW 与 H_2O_2 共同作用下可加速 MEKO 的水解. Ti-MWW 分别与几种质子酸共同作用时 (No. 5, No. 6, No. 7), 在初始 pH 值相同的条件下, HCl 或 HNO_3 存在的体系中 MEKO 并未发生水解, 且体系的 pH 值也未发生变化; 而当 H_2O_2 存在时 (No. 5), MEKO 发生明显的水解 (其转化率达到 19.7%), 且体系 pH 值发生明显的变化 (由 4.00 降至 2.55); 同时, 产物中有较多的 2-硝基丁烷生成. 这说明 MEKO 在强酸性条件下发生水解反应, 但在弱酸性条件下不发生水解.

以上结果表明, MEKO 在 H_2O_2 的作用下可以水解生成丁酮, 当引入 Ti-MWW 后, MEKO 的水解率明显加快. 这是由于 MEKO 水解过程中同时生成丁酮与羟胺, 后者被 H_2O_2 进一步氧化, 从而促进了 MEKO 的水解; 羟胺被氧化生成的 NO_x 溶于水, 使反应体系逐渐变为酸性. 另外, 羟胺又可能被生成的酸性化合物中和形成羟胺盐. 这意味着在钛硅分子筛/ H_2O_2 体系中合成肟的过程中一定要控制 H_2O_2 的残余量.

2.4 H_2O_2 用量对合成 MEKO 反应的影响

表 1 影响合成 MEKO 反应的因素

Table 1 Factors influencing MEKO synthesis through MEK ammoximation catalyzed by the Ti-MWW/ H_2O_2 system

No.	$m(\text{Ti-MWW})$ /g	$n(\text{MEKO})$ /mmol	$n(\text{H}_2\text{O}_2)$ /mmol	HCl	HNO_3	pH_0	t/h	pH_e	$X(\text{MEKO})$ /%	$S(\text{MEK})$ /%	$S(\text{NB})$ /%
1	0.75	50	0	0	0	6.50	2	6.50	0	—	—
2	0	50	10	0	0	3.00	2	2.95	5.1	99.9	0.1
3	0	50	10	0	0	4.90	4	2.80	9.3	99.9	0.1
4	0.75	50	10	0	0	3.00	2	2.50	11.3	99.9	0.1
5	0.75	50	*	0	0	4.00	2	2.55	19.7	97.5	2.5
6	0.75	50	0	*	0	4.00	2	4.00	0	—	—
7	0.75	50	0	0	*	4.00	2	4.00	0	—	—

*The amount of H_2O_2 (No. 5), HCl (No. 6), or HNO_3 (No. 7) depends on $\text{pH} = 4.00$ of the system.

Reaction conditions: $m(t\text{-BuOH}) = 7.2 \text{ g}$; $V(\text{H}_2\text{O}) = 2.85 \text{ ml}$; $T = 335 \text{ K}$. pH_0 —Initial pH value, pH_e —End pH value, NB—2-nitrobutane.

表2为 H_2O_2 用量对合成MEKO反应的影响.可以看出,随着 H_2O_2 用量的增加,MEKO的转化率逐渐升高,体系的 pH_0 值和 pH_e 值均逐渐降低,而生成的2-硝基丁烷逐渐增加.这说明 H_2O_2 用量对MEKO水解反应的影响很大,当 H_2O_2 用量较高时,MEKO容易被氧化生成2-硝基丁烷.

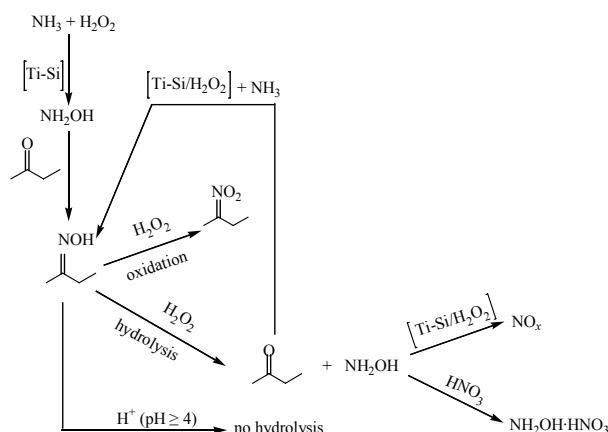
当MEKO水解反应后,再向反应体系中补加氨水,考察生成的MEK能否发生氨肟化生成MEKO.结果表明,在 H_2O_2 用量较高的体系中MEKO水解2 h后(No. 4), H_2O_2 的转化率为82.8%;补加15 mmol氨水后,体系的 pH 值由1.34升至9.05,继续反应2 h,MEKO的转化率由63.9%降至53.1%,而 H_2O_2 的转化率升至99.7%.在 H_2O_2 用量较低的体系中MEKO水解2 h后(No. 2), H_2O_2 的转化率为98.5%;补加15 mmol氨水后,体系的 pH 值由2.50升至9.14,继续反应2 h,MEKO的转化率不发生变化, H_2O_2 的转化率升至99.7%.这说明在Ti-MWW/ H_2O_2 体系中,MEKO水解生成的MEK在残留 H_2O_2 和外加氨水的作用下又可氨肟化生成MEKO.因此,在Ti-MWW/ H_2O_2 体系中合成肟时,氨用量需控制一定的量之上,以确保体系中 H_2O_2 残留量保持在很低的水平.

2.5 不同钛硅分子筛/ H_2O_2 体系中产物肟的反应性能

表3为不同钛硅分子筛/ H_2O_2 体系中合成产物肟的反应性能.可以看出,尽管反应物和催化体系不同,但MEKO和环己酮肟均发生水解反应,表现出相似的反应性能;但其进行的程度不同,这可能是由于与钛硅分子筛的结构特性及肟的反应特性有关.

2.6 钛硅分子筛/ H_2O_2 体系催化酮氨肟化反应网络

图式1为钛硅分子筛/ H_2O_2 体系催化MEK氨肟化合成MEKO反应网络.在钛硅分子筛/ H_2O_2 体系催化酮的氨肟化反应过程中,氨先在钛硅分子筛活性中心上形成羟胺,然后通过与酮反应生成肟;肟在体系中残余 H_2O_2 的作用下,一方面发生氧化反应生成硝基化合物,一方面发生水解反应生成酮和羟胺;羟胺又被体系中残余的 H_2O_2 氧化生成 NO_x ,特别是有钛硅分子筛存在时,其氧化速率更快.同时,羟胺也可能被 NO_x 溶于水形成的质子酸中和.因此,为了提高氨肟化过程的反应效率和操作稳定性,其关键是避免生成的产物肟在残留 H_2O_2 的作用下发生水解反应,相应的措施是控制体系中氨保持在一定含量之上.



图式1 钛硅分子筛/ H_2O_2 体系催化MEK氨肟反应网络
Scheme 1. Reaction network for ammosiation of MEK catalyzed by the titanasilicate/ H_2O_2 system.

表2 H_2O_2 用量对产物MEKO反应行为的影响

Table 2 Effect of H_2O_2 amount on reaction behavior of MEKO produced in ammosiation of MEK catalyzed by the Ti-MWW/ H_2O_2 system

No.	$m(\text{Ti-MWW})/\text{g}$	$n(\text{MEKO})/\text{mmol}$	$n(\text{H}_2\text{O}_2)/\text{mmol}$	pH_0	pH_e	$X(\text{MEKO})/\%$	$S(\text{MEK})/\%$	$S(\text{NB})/\%$
1	0.75	50	0.5	5.20	4.10	1.7	100.0	0
2	0.75	50	10	4.90	2.50	11.3	99.9	0.1
3	0.75	50	25	4.50	2.30	26.9	96.1	3.9
4	0.75	50	60	3.00	1.34	63.9	95.3	4.7

Reaction conditions: $m(t\text{-BuOH}) = 7.2 \text{ g}$, $V(\text{H}_2\text{O}) = 2.85 \text{ ml}$, $T = 335 \text{ K}$, $t = 2 \text{ h}$.

表3 钛硅分子筛/ H_2O_2 体系中合成产物肟的反应性能

Table 3 Reaction performance of oxime produced through ammosiation of ketone catalyzed by titanasilicate/ H_2O_2 system

System	MEKO reaction				CHXO reaction			
	$X(\text{MEKO})/\%$	$S(\text{MEK})/\%$	pH_0	pH_e	$X(\text{CHXO})/\%$	$S(\text{CHX})/\%$	pH_0	pH_e
Ti-MWW/ H_2O_2	11.3	99.9	4.90	2.50	18.2	99.8	3.60	0.90
TS-1/ H_2O_2	20.1	99.0	4.70	1.60	15.4	98.9	3.90	0.80

Reaction conditions: $n(\text{MEKO}) = 50 \text{ mmol}$; $n(\text{H}_2\text{O}_2) = 10 \text{ mmol}$; $m(t\text{-BuOH}) = 7.2 \text{ g}$; $m(\text{H}_2\text{O}) = 2.85 \text{ ml}$; $m(\text{cat.}) = 0.75 \text{ g}$; $T = 335 \text{ K}$ (MEKO) or 345 K (CHXO); $t = 2 \text{ h}$. CHX—cyclohexanone, CHXO—cyclohexanone oxime.

3 结论

H₂O₂可以使肟发生水解反应;当钛硅分子筛存在时,可进一步促进肟的水解.这是由于肟的水解产物羟胺在钛硅分子筛和H₂O₂的共同作用下发生氧化反应生成NO_x,从而加快了肟的水解反应速率.为了避免产物肟的水解,通过控制体系中的氨含量可提高氨肟化过程的反应效率和操作稳定性.

参 考 文 献

- 1 Xiao H, Xiao H X, Suthar B, Frisch K C. *J Coat Technol*, 1995, **67**(849): 19
- 2 Martyak N M, Alford D, Picker R, Dowling C. *JCT Coat Technol*, 2005, **2**(16): 36
- 3 李猛, 刘俊东, 那宏壮. 化学工程师(Li M, Liu J D, Na H Zh. *Chem Engr*), 2006, **130**(7): 42
- 4 朱凌皓. 化工设计(Zhu L H. *Chem Eng Design*), 1994, (4): 17
- 5 Ichihashi H. *Shokubai (Catalysts Catal)*, 2005, **47**: 190
- 6 张洁, 王莅, 许文. 化学工业与工程(Zhang J, Wang L, Xu W. *Chem Ind Eng*), 2005, **22**: 279
- 7 夏丽贞, 李鹏, 郭新闻, 王祥生, 徐书群. 石油学报(石油加工)(Xia L Zh, Li P, Guo X W, Wang X Sh, Xu Sh Q. *Acta Petrol Sin (Petrol Process Sec)*), 2006, **22**(4): 72
- 8 Song F, Liu Y M, Wu H H, He M Y, Wu P, Tatsumi T. *J Catal*, 2006, **237**: 359
- 9 姜雨土, 张坚国. 化工时刊(Jiang Y T, Zhang J G. *Chem Ind Times*), 2009, **23**(2): 30
- 10 Song F, Liu Y M, Wang L L, Zhang H J, He M Y, Wu P. *Appl Catal A*, 2007, **327**: 22
- 11 宋芬, 刘月明, 汪玲玲, 张海娇, 吴海虹, 吴鹏, 何鸣元. 催化学报(Song F, Liu Y M, Wang L L, Zhang H J, Wu H H, Wu P, He M Y. *Chin J Catal*), 2006, **27**: 562
- 12 Wu P, Tatsumi T, Komatsu T, Yashima T. *J Phys Chem B*, 2001, **105**: 2897
- 13 Taramasso M, Perego G, Notari B. US 4 410 501. 1983