

文章编号: 2095-0411 (2011) 02-0011-05

乙酸与异丁酸催化合成甲基异丙基酮催化剂^{*}

潘学林, 单玉华, 任海永, 鲁墨弘, 李明时

(常州大学 江苏省精细石油化工重点实验室, 江苏 常州 213164)

摘要: 采用浸渍法制备了一系列负载型催化剂, 用于催化乙酸 (AA) 与异丁酸 (IBA) 酮化反应合成甲基异丙基酮 (MIPK)。通过催化剂性能评价, 筛选出较好的催化剂 $\text{CeO}_2-\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 。用 SEM、XRD、BET 等方法对 $\text{CeO}_2-\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 进行了表征。分别考察了不同反应温度与时间、原料组成、及进料空速等因素对反应活性和选择性的影响。结果表明: $\text{CeO}_2-\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 催化剂可有效催化 AA 与 IBA 催化合成 MIPK, 并且在 450℃ 获得 MIPK 最高收率, 450℃ 以后催化活性呈下降趋势。控制原料液相进料空速 LHSV 为 0.5h^{-1} , IBA 与 AA 进料物质的量比为 1 : 1.7, 水占原料的质量分数为 10%, 该催化剂于 450℃ 连续反应 30d 后, 异丁酸转化率由第 1d 的 96.4% 下降为 82.6%, MIPK 的收率由第 1d 的 79.2% 下降为 70.5%。

关键词: 甲基异丙基酮; 异丁酸; 乙酸; 酮化反应; 催化剂

中图分类号: TQ 224.22

文献标识码: A

Study of the Catalysts for Preparation of Methyl Isopropyl Ketone from Acetic Acid and Isobutyric Acid

PAN Xue-lin, SHAN Yu-hua, REN Hai-yong, LU Mo-hong, LI Ming-shi

(Jiangsu Key Laboratory of Fine Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: By use of impregnation method, a series of supported catalysts had been prepared and their catalytic properties evaluated in the ketonization of isobutyric acid (IBA) and acetic acid (AA) to yield methyl isopropyl ketone (MIPK). The suitable catalyst $\text{CeO}_2-\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ was characterized by SEM, XRD, and BET in detail. The effects of reaction conditions, such as temperature, time, feed ratio and space velocity in $\text{CeO}_2-\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ catalyzed reaction on IBA conversion and MIPK selectivity were investigated systematically. The results showed that: $\text{CeO}_2-\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ is an effective catalyst in the catalyzed reaction of IBA and AA to produce MIPK with highest yield at 450℃ and a downward trend above 450℃. At 450℃, feed LHSV 0.5h^{-1} , $n(\text{IBA}) : n(\text{AA})$ as 1 : 1.7, containing 10% water, the reaction carried on for 30 days successively and the conversion of IBA and the yield of MIPK dropped from 96.4% and 79.2% at the first day, to 82.6% and 70.5% at the thirty day respectively, which showed this catalyst had desirable stability.

Key words: Methyl isopropyl ketone; isobutyric acid; acetic acid; ketonization; supported catalyst

甲基异丙基酮 (MIPK) 主要用于合成阳离子染料中间体 1, 3, 3-三甲基-亚甲基吲哚啉、信

息用光敏、压敏染料、农药 (特别是新型高效除草剂)、医药原料等^[1]。另外, MIPK 也用作高档溶

* 收稿日期: 2011-04-22

作者简介: 潘学林 (1985-), 男, 江苏扬州人, 硕士生; 通讯联系人: 单玉华。

剂、润滑油脱蜡、萃取分离贵金属钽和铌,还可用于合成粘合剂、密封剂、羊毛防缩剂、色谱分离剂、乳液聚合助剂等,以及用于处理含铬废水^[2,3]。目前美国、德国及日本等国有大规模生产,国内有小规模生产。

羧酸催化脱羧制酮主要有金属氧化物及氧化铝与活性炭负载型催化剂^[4,5]。美国专利^[6,7]报道了用 KOH 处理过的氧化钛—氧化铝做催化剂,催化乙酸(AA)与异丁酸(IBA)合成 MIPK,在 475℃ 反应, MIPK 选择性 76.6%, IBA 转化率 91.2%, MIPK 收率为 69.8%。美国专利^[8]报道了用 KOH 处理过的氧化锆做催化剂,在 475℃ 反应, MIPK 选择性为 72.1%, IBA 转化率为 89.3%, MIPK 收率为 64.4%。以上专利 MIPK 的收率都不高。孙春晖等^[9]用 Ln/TiO₂ 作催化剂,在 430—450℃ 时, MIPK 收率为 73.72%, IBA 转化率为 90.15%,但是没有催化剂寿命考察结果。

本研究用浸渍法制备了一系列负载型羧酸酐化催化剂,比较了它们的催化性能。并用 XRD、BET、SEM、EDS 等方法对催化剂进行表征。考察了反应温度、空速、原料配比对 IBA 转化率及 MIPK 选择性的影响,探讨了催化剂微观结构对催化性能的影响,并进行了催化剂稳定性的评价。从而制得在 450℃ 具有高选择性及高稳定性的催化剂,显示良好的工业应用前景。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

IBA、AA、硝酸铈、硝酸锰、硝酸镁、钛酸四丁酯均为分析纯试剂;氧化铝小球、微球硅胶(20—40 目,泰州三剂实业有限公司)和氮气为工业品。

WZS-50F6 双道微量注射泵(浙江史密斯医学仪器有限公司);D08-2F 气体流量控制器(北京七星华创电子股份有限公司);YDL-3KW 型电加热炉(扬州兴柳电气有限公司);A1-518 型人工智能温度控制器(厦门宇电自动化科技有限公司);GC-7800 气相色谱仪(北京普瑞分析仪器有限公司);JSM-6360LA 型电子显微镜(15kV,日本电子);D/max2200PC 型 X 射线衍射仪(日本理学公司);HP5890-GCQ 型 GC-MS 色质联用仪(美国 HP-Finnigan 公司)。

1.2 催化剂制备

利用浸渍法制备催化剂:用活性组分原料溶液浸渍 γ -Al₂O₃ 或 SiO₂ (都为 20—40 目),超声震荡 2h 后静置 12h、120℃ 干燥 12h、马弗炉中 250℃ 焙烧 2h、450℃ 焙烧 3h。样品取出后置于干燥器中待用。

1.3 催化剂表征与分析

催化剂 XRD 谱图是在日本理学公司生产的 D/max2200PC 型 X 射线衍射仪上用 CuK α 射线在室温下测得。催化剂孔径与比表面积分析是在 ASAP2010C 型自动吸附仪(美国 Micromeritics 公司)上进行的。催化剂表面形貌和粒度大小是在 JSM-6360LA 型扫描电子显微镜(日本电子)下直接观察,使用电压为 15kV。

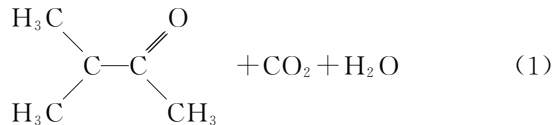
1.4 催化性能评价

催化剂反应性能评价:在 $\phi 22 \times 2.5 \times 1000$ mm 的管式反应器(150mL)的恒温段装入 50mL 催化剂(20—40 目)。在 N₂ 保护下,升到预设反应温度后,停止通 N₂,用注射泵向反应器中进料。控制适当的反应条件,产物收集在冰浴冷阱中。定期取样进行分析。

液体产物的定性分析在 HP5890-GCQ 型 GC-MS 色质联用仪上进行。液体产物的定量分析在 GC-7800 气相仪上进行。色谱柱: $\phi 0.32$ mm \times 0.5 μ m \times 30m FFAP 石英毛细管柱。气化与检测温度为 170℃、柱温 100℃。采用称重法计算收率。

1.5 反应原理

主反应:



主要副反应:



主要副产物为二异丙基酮(DIPK)和丙酮(AT)。生成的酮类化合物会在催化剂的作用下进一步缩合生成高沸物。

2 结果与讨论

2.1 不同催化剂的活性比较

在 450℃，LSHV 为 0.6h⁻¹，n（IBA）：n（AA）为 1：1.6、水占原料的质量分数为 10% 的条件下，对各个催化剂的性能进行比较。数据列于表 1。结果表明 CeO₂—TiO₂/SiO₂ 催化剂的催化

表 1 不同催化剂的催化性能比较

Table 1 Activity of different catalysts

催化剂	IBA 转化率	MIPK 选择性	DIPK 选择性	MIPK 收率
CeO ₂ /γ-Al ₂ O ₃	62.3	96.2	1.1	59.9
CeO ₂ —MnO ₂ /γ-Al ₂ O ₃	94.4	78.3	10.3	73.9
MnO ₂ /γ-Al ₂ O ₃	98.1	74.2	11.2	72.8
MnO ₂ /SiO ₂	61.7	74.7	13.5	46.1
CeO ₂ —TiO ₂ /SiO ₂	93.6	82.3	15.4	77.0
MgO/γ-Al ₂ O ₃	58.3	92.2	3.6	53.8

2.2 CeO₂—TiO₂/SiO₂ 催化剂的性能考察

2.2.1 反应温度的影响

在 LSHV 为 0.6h⁻¹，n（IBA）：n（AA）为 1：1.6，水占原料的质量分数为 10% 的条件下，考察在不同温度下催化剂 CeO₂—TiO₂/SiO₂ 的活性变化情况。在每个温度下反应 8h 后，称重并取样分析，结果如图 1 所示。

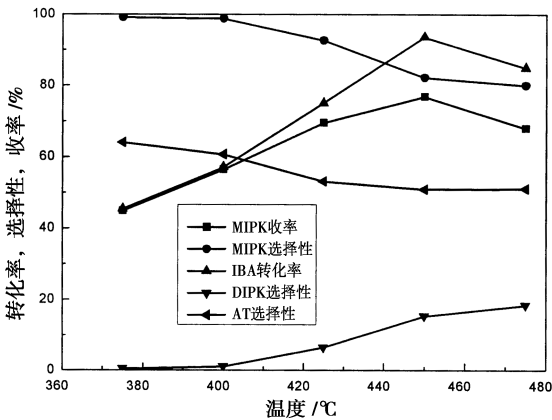


图 1 不同温度下 CeO₂—TiO₂/SiO₂ 的催化性能

Fig. 1 Effect of reaction temperature on activity of CeO₂—TiO₂/SiO₂

由图 1 可以看出：450℃ 时，MIPK 收率达到最高（77.0%）。在 375—475℃ 范围内，MIPK 选择性随温度升高而呈下降的趋势。IBA 的转化率在 375—450℃ 范围内随着温度的升高而增加，到 475℃ 时，IBA 的转化率明显下降。本研究是在每个温度下反应 8h 后，对产物称重并取样分析，这说明在 475℃ 反应 8h 的条件下，催化剂明显失活。

效果最好；CeO₂/γ-Al₂O₃ MIPK 选择性最高，但是 IBA 的转化率较低；MgO/γ-Al₂O₃ 的 IBA 转化率较高，但 MIPK 选择性较低；CeO₂—TiO₂/SiO₂ 的 IBA 转化率和 MIPK 选择性都较高，使 MIPK 收率最高（约为 77.0%），主要副产物是有较大商业价值的 DIPK。于是选择 CeO₂—TiO₂/SiO₂，对其催化性能作进一步的考察。

另外，从 GC 分析结果来看：温度升高会使 AT 和 DIPK 这两个主要的副产物一个减少而另一个增加，即低温有利于副反应（3）的进行，高温有利于副反应（2）的发生。使 MIPK 收率在随着温度的增加先增加后降低。所以此催化剂的最适合反应温度为 450℃。

2.2.2 进料液空速的影响

图 2 给出了 CeO₂—TiO₂/SiO₂ 催化剂在 450℃ 时，n（IBA）：n（AA）为 1：1.6 时，LSHV 的变化对催化剂活性的影响。

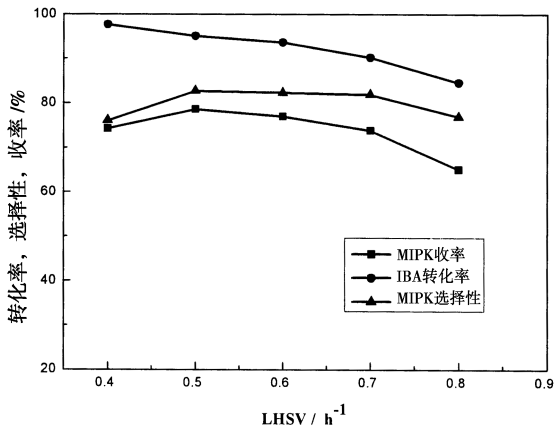


图 2 原料液空速对催化剂活性的影响

Fig. 2 Effect of liquid space velocity on activity of the catalyst

从图中可以看出随着空速的增加，IBA 转化率一直减小，这是因为 IBA 在催化剂表面停留时间减少，IBA 转化不充分所致。而 MIPK 收率和选择性则是先增加后减小，这是因为在低空速阶段随着空速的增加，扩散速率加快使得反应充分。但是，随着空速的继续增加，使原料反应不完全，导

致 MIPK 收率下降。所以最佳 LHSV 为 0.5h^{-1} 。

2.2.3 反应物物质的量比的影响

在 450°C ，LSHV 为 0.5h^{-1} ， $\text{CeO}_2-\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 催化下反应物物质的量比对催化剂活性的影响见图 3。

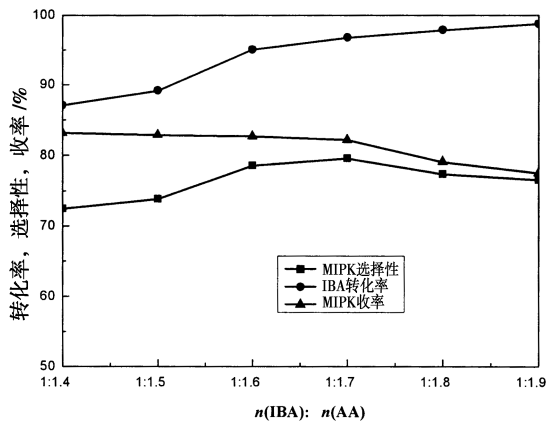


图 3 IBA 与 AA 物质的量比对催化剂活性影响

Fig. 3 Effect of molar ratio of IBA to AA on activity of the catalyst

由图 3 可以看出，随着 AA 与 IBA 的物质的量比不断增加，IBA 转化率不断增加，IBA 在进料中的相对含量降低，AA 在进料中含量增加，从而使 IBA 的转化率不断增加。但是从 GC 分析结果看，随着 AA 进料比例提高，其自身缩合的副产物丙酮也随之增加。综上因素认为进料中 IBA 与 AA 的物质的量比为 $1:1.7$ 是比较合适的。在这样的条件下反应，MIPK 收率达 79.6% 。

2.2.4 $\text{CeO}_2-\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 催化剂稳定性考察

将 50mL $\text{CeO}_2-\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 装填于管式反应器中，控制原料液相进料空速为 0.5h^{-1} ，IBA 与 AA 的物质的量比为 $1:1.7$ ，水占原料的质量分数为 10% ，该催化剂于 450°C 连续反应 30d 。结果如图 4 所示。评价结果表明：IBA 转化率由第 1d 天的 96.4% 下降为 82.6% 、MIPK 的收率由第 1d 的 79.2% 下降为 70.5% 。从而 $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ 表现出较好的稳定性，具有工业应用价值。

2.3 $\text{CeO}_2-\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 催化剂的表征

2.3.1 催化剂 XRD 分析

从图 5 中可以看到主衍射峰 ($2\theta=25.16^{\circ}$) 与 JCPDS 卡中 4-477 号的锐钛型 TiO_2 标准谱图的位置和相对强度一致，这说明样品为锐钛矿型 TiO_2 结构。样品的衍射特征峰 ($2\theta=28.44^{\circ}$ ， 47.54°) 的位置和相对强度均与 CeO_2 的标准卡 (JCPDS card, No 34-0394) 相一致，对应于

(111)，(220) 晶面。

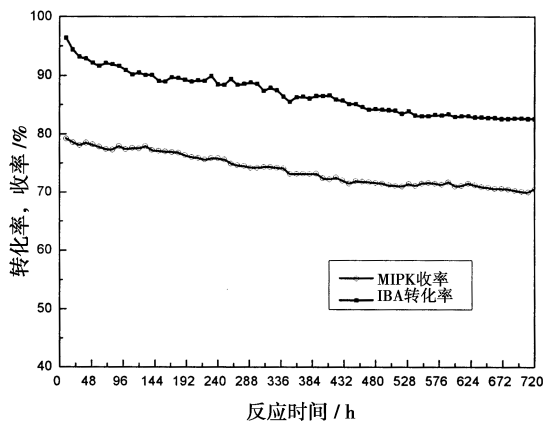


图 4 催化剂稳定性考察

Fig. 4 Investigation on the stability of the catalyst

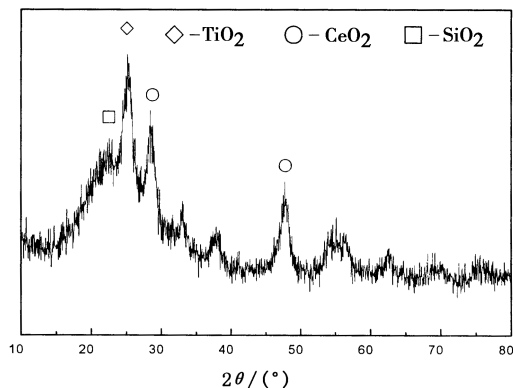


图 5 $\text{CeO}_2-\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of $\text{CeO}_2-\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

图 5 中 $2\theta=23^{\circ}$ 处出现了峰位平缓，没有很尖锐的峰的图形，为无定型结构 SiO_2 左半边峰型。由于随后在 $2\theta=25.161^{\circ}$ 处出现锐钛型 TiO_2 峰，从而没有形成完整的二氧化硅峰。

根据 Scherrer 公式 $D=K\lambda/\beta\cos\theta$ 计算晶粒尺寸可得： TiO_2 的晶粒尺寸约为 10.2nm ， CeO_2 的晶粒尺寸约为 $7.0-13.6\text{nm}$ 。 TiO_2 和 CeO_2 的分散性都比较好。

2.3.2 $\text{CeO}_2-\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 表面形貌观察

图 6 是催化剂放大 $30\,000$ 倍的 SEM 照片。从微观形貌上看催化剂活性组分颗粒较均匀，颗粒的直径在 $0.05\mu\text{m}$ 左右、分散较好。这与根据 Scherrer 公式计算晶粒尺寸得到的晶体尺寸相吻合。

2.3.3 结构性质分析与其他催化剂比较

用 N_2 吸附法测定催化剂 $\text{CeO}_2-\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 的孔道结构参数，并与本研究制备的其他催化剂进行比较，结果列于表 2。从表 2 看出： $\text{CeO}_2-\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 具有最大的孔容 ($0.69\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)，最大的比表面积 ($293\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) 及适中的平均孔径

(9.4nm)，从而使它表现出较好的催化剂性能和很高的稳定性。成为 IBA 与 AA 脱羧合成 MIPK 的良好催化剂。

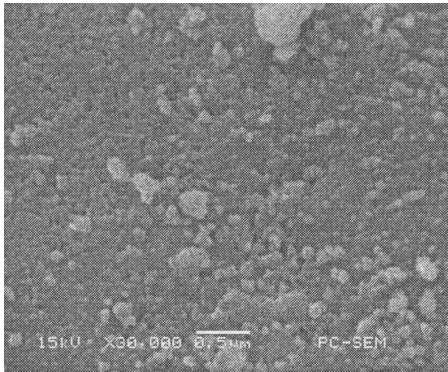


图 6 CeO₂—TiO₂/SiO₂ SEM 图

Fig. 6 SEM images of CeO₂—TiO₂/SiO₂

表 2 催化剂孔道结构参数

Table 2 Pore structural parametes of catalysts

Catalyst	$A_{BET}/$ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	$V_{pore}/$ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	d_p/nm
CeO ₂ /γ-Al ₂ O ₃	177	0.37	8.5
CeO ₂ /TiO ₂	87	0.33	15.3
CeO ₂ —MnO ₂ /γ-Al ₂ O ₃	185	0.37	8.1
MnO ₂ /γ-Al ₂ O ₃	171	0.31	7.2
CeO ₂ —TiO ₂ /SiO ₂	293	0.69	9.4

3 结 论

(1) CeO₂—TiO₂/SiO₂ 催化剂可以有效催化 AA 与 IBA 催化合成甲基异丙基酮，并且在 450℃ 催化活性较高，450℃ 以后催化活性呈下降趋势。

(2) 合适的反应条件为：控制原料液相进料空

速为 0.5h⁻¹，IBA 与 AA 的物质的量比为 1：1.7，水占原料的质量分数为 10%，反应温度为 450℃。在此条件下，IBA 转化率 96.8%，MIPK 选择性 82.2%，MIPK 收率 79.6%。

(3) CeO₂—TiO₂/SiO₂ 在 30d 内具有较好的稳定性。

参考文献：

[1] 胡淼，朱志庆，徐泽辉．甲基异丙基酮的合成与应用 [J]．化工进展，2010，29：316—320.

[2] 梁诚．甲基异丙基酮市场与发展 [J]．精细与化学品，2000 (24)：11—12.

[3] 梁诚．甲基异丙基酮生产与发展 [J]．化工技术与开发，2002，31 (4)：33—34.

[4] Glifiski M, Kijefiski J, Jakubowski A. Ketones from mono-carboxylic acids: Catalytic ketonization over oxide systems [J]. Applied Catalysis A: General, 1995 (128): 209—217.

[5] Martens J A, Wydoodt M, Espel P. Acid—catalyzed ketonization of mixtures of low carbon number carboxylic acids on zeolite H—T [J]. Studies in Surface Science and Catalysis, 1993 (78): 527—534.

[6] 伊纳琴科 A V, 曼尼钱 M M. 生产甲基异丙基酮的催化剂：中国，101273002A [P]. 2008—09—24.

[7] Vignatchenko A, King M M. Catalyst for the Production of Methyl Isopropyl Ketone:, 7501379B2 [P]. 2009—03—10.

[8] Beavers W A, Ignatchenko A V, Liu Zhufang. Catalyst and process for the preparation of unsymmetrical ketones from carboxylic acids: US, 2007100166 [P]. 2007—05—03.

[9] 孙春晖，陈永生，李佳．Ln/TiO₂ 催化剂的制备研究 [J]．无机盐工业，2008，40 (4)：44—45.