

丁酮和甲醛羟醛缩合与催化加氢制备 甲基异丙基酮的研究

汪波, 孙培永, 张胜红*, 姚志龙

(北京石油化工学院新材料与化工学院, 恩泽生物质精细化工北京市重点实验室, 北京 102617)

摘要:以 Al_2O_3 为载体, 采用等体积浸渍法制备了 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 利用 XRD、 N_2 物理吸附、 H_2 -TPR 和 NH_3 -TPD 对 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 进行表征, 并考察了其催化丁酮和甲醛羟醛缩合 (aldol) 反应产物脱水加氢制备甲基异丙基酮 (MIPK) 的反应性能。结果表明, 在醛酮摩尔比为 1.1、反应温度为 50°C 和反应时间为 4 h 的条件下, 5% 三乙胺催化丁酮和甲醛交叉 aldol 反应的转化率为 61.5%, 目标产物选择性超过 90%; 以此反应液为原料, $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 在 240°C 、0.1 MPa H_2 和 0.5 h^{-1} 空速条件下能够实现 80% 的 MIPK 选择性和 50% 的 MIPK 收率。此外, $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂具有较高的结构稳定性, 在脱水加氢反应中未出现明显的 Ni 粒子聚集。丁酮和甲醛羟醛缩合和催化加氢串联反应制备 MIPK 遵循平行-序列的反应路径, 且产物选择性主要取决于丁酮和甲醛的定向 aldol 反应。

关键词: 丁酮; 甲醛; 羟醛缩合反应; 催化加氢; 甲基异丙基酮

中图分类号: TQ032

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)05-0121-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.05.025

Preparation of methyl isopropyl ketone from methyl ethyl ketone and formaldehyde via aldol condensation and sequential catalytic hydrogenation

WANG Bo, SUN Pei-yong, ZHANG Sheng-hong*, YAO Zhi-long

(Beijing Key Laboratory of Enze Biomass Fine Chemicals, College of New Materials and Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China)

Abstract: $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts are prepared via an incipient wetness impregnation method with Al_2O_3 as carrier, and characterized by means of XRD, N_2 physical adsorption, H_2 -TPR, and NH_3 -TPD. The performance of $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts is evaluated in catalyzing the production of methyl isopropyl ketone (MIPK) through hydrogenation of the products from aldol condensation reaction between methyl ethyl ketone (MEK) and formaldehyde. It is shown that the conversion of MEK reaches 61.5% and an overall selectivity of the desired aldol products exceeds 90% when 5% trimethylamine is served as catalyst, the molar ratio between formaldehyde and MEK is 1.1, temperature is 50°C , and the reaction lasts for 4 h. With the aldol products as feeding materials, the selectivity and yield of MIPK can realize 80% and 50%, respectively when $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts are used at 240°C , 0.1 MPa H_2 , and a space velocity of 0.5 h^{-1} . Besides, $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts are stable in the hydrogenation reaction without observable aggregation of Ni particles during a period of 80 h. It is indicated that the overall tandem reaction proceeds via a combination of parallel and consecutive steps, and the selectivity of MIPK relies mainly on the crossed aldol reaction between MEK and formaldehyde.

Key words: methyl ethyl ketone; formaldehyde; aldol condensation reaction; catalytic hydrogenation; methyl isopropyl ketone

甲基异丙基酮 (MIPK) 作为一种重要的精细化工中间体和有机溶剂, 广泛用于染料、医药、农药和其他高值精细化学品的合成, 是我国长期依赖进口的重要精细化工品之一^[1]。MIPK 的合成按照起始原料可以分为异丁酸法、异丁醛法、异戊二烯和丁酮 (MEK) 法^[2]。其中, 前两者涉及脱羧反应, 产生大量的 CO_2 并伴随有复杂的竞争反应, 原料中碳原子的利用率和目标产物选择性均不高; 异戊二烯水合制备 MIPK 通常需要较高的水烯摩尔比 (6:1) 和能

耗, 而且催化剂的水热稳定性有待提高^[3-5]。丁酮-甲醇法制备 MIPK 理论上是一个原子经济性反应, 但低选择性 (约 40%) 和收率 (约 20%) 阻碍了其进一步工业化^[6-8]。

最近, 侯永生等^[9]以丁酮和甲醛为原料, 采用多级串联反应釜合成了 MIPK 且产品收率超过 70% (以甲醛计), 提供了一条制备 MIPK 的潜在技术路线。但该工艺涉及间歇式反应釜内大孔强碱性阴离子交换树脂催化丁酮和甲醛发生羟醛 (aldol) 缩合

收稿日期: 2022-06-08; 修回日期: 2023-03-15

基金项目: 北京市教育委员会科技计划项目 (KM201910017010)

作者简介: 汪波 (1995-), 男, 硕士研究生, 研究方向为精细化工, 442465746@qq.com; 张胜红 (1982-), 男, 博士, 教授, 研究方向为催化化学, 通讯联系人, zshong@bipt.edu.cn。

生成 α, β -不饱和酮以及后续 Pd/C 催化加氢 2 个过程, 难以实现 MIPK 的连续化且规模化生产。此外, 二乙酰酮(DEK)和乙基异丙基酮(EIPK)等副产物的选择性超过 20%, 增加了 MIPK 分离提纯的成本。因此, 实现丁酮和甲醛的定向 aldol 反应对进一步提升 MIPK 的选择性至关重要。

针对醛酮的 aldol 反应, Morgan 和 Holmes 早在 1932 年就报道了氢氧化钠催化丁酮和甲醛的缩合反应, 但产物较为复杂, 除 4-羟基-3-甲基-2-丁酮(HMBO)及其脱水产物甲基异丙烯酮(MIPEK)外, 还含有 1-羟基-3-戊酮(HPO)、次级 aldol 反应以及丁酮自身缩合的产物^[10-11]。与碱催化不同, 酸催化丁酮和甲醛 aldol 反应难以得到 HMBO 或 MIPEK, 产物主要是 5-乙酰基-5-甲基-1,3-二氧六环^[12]。最近的研究表明^[13-15], 三乙胺等有机胺及其盐能够高选择性地催化甲醛和其他醛(酮)间的交叉 aldol 反应, α, β -不饱和醛(酮)产物的选择性超过 90%。

借鉴上述研究成果, 笔者首先利用三乙胺催化丁酮和甲醛的 aldol 反应, 然后采用 Ni/Al₂O₃ 替代昂贵的 Pd/C 催化剂在固定床反应器中对上述 aldol 反应产物进行催化加氢, 通过串联羟醛缩合和催化加氢初步实现了 MIPK 的连续化制备。在优化催化剂结构和反应工艺参数的基础上, 进一步分析了丁酮和甲醛 aldol 反应及其产物脱水加氢的反应过程和路径。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

丁酮、甲醛溶液(质量分数为 37%)、三乙胺(TEA)、MIPK、DEK 和硝酸镍[Ni(NO₃)₂·6H₂O], 分析纯, 上海阿拉丁生化科技有限公司生产; MIPEK、EIPK、HPO 和 4-羟基-3-甲基-2-丁酮(HMBO), 分析纯, 百灵威科技有限公司生产; 拟薄水铝石 Al₂O₃·nH₂O(*n* 为 0.08~0.62), 工业品, 中国石油化工股份有限公司催化剂长岭分公司生产。

KQ-100DB 台式数控超声波清洗器, 昆山市超声仪器有限公司生产; OTF-1200X-S 管式炉, 合肥科晶材料技术有限公司生产; D/Max-2600/PC 型强力转靶 X-射线衍射仪(XRD), 日本理学公司生产; DAS-7200 型程序升温装置, 湖南华思仪器有限公司生产; Autosorb-iQ 型气体吸附分析仪, 美国 Quantachrome 公司生产; WP-TDC-020P 加压平行

反应仪, 西安华太科思化学技术有限公司生产; KLCP-4010 型固定床反应装置, 北京昆仑永泰科技有限公司生产; Shimadzu GC-2014 气相色谱仪, 日本岛津公司生产。

1.2 Ni/Al₂O₃ 的制备

Ni/Al₂O₃ 采用等体积浸渍法进行制备。首先将拟薄水铝石在 600℃ 焙烧 3 h 得到 γ -Al₂O₃ (比表面积和孔体积分别为 224 m²/g 和 0.361 mL/g); 然后将一定质量的 γ -Al₂O₃ 加入到适量硝酸镍的水溶液中, 超声浸渍 0.5 h, 40℃ 风干后在 120℃ 烘箱中过夜干燥; 最后在 500℃ 流动空气中焙烧 4 h。所得固体在 15 MPa 压力下成型并碎裂为 8~10 目的催化剂颗粒。通过调节硝酸镍的浓度和浸渍次数控制催化剂中 Ni 的负载量并记作 *x*Ni/Al₂O₃; 其中, *x* 为金属 Ni 相对于载体 Al₂O₃ 的质量分数。

1.3 样品的表征

XRD 分析: Cu 靶(*K_α*), $\lambda = 0.1542$ nm, 工作电压为 40 kV, 工作电流为 80 mA, 扫描速率为 4(°)/min, 扫描范围为 10~70°; N₂ 物理吸-脱附分析: 300℃ 脱气处理样品, -196℃ 进行 N₂ 吸附, 采用多点 BET 法计算比表面积, 以 *p/p*₀ = 0.99 处的吸附量计算孔容; 氢气程序升温还原(H₂-TPR)分析: H₂ 体积分数为 10%的 H₂/Ar 混合气作为载气, 10℃/min 的速率升温至 800℃, 热导池(TCD)检测尾气中 H₂ 浓度的变化; 氨气程序升温脱附(NH₃-TPD)分析: 500℃ 预处理样品, 100℃ 吸附 NH₃ 并用 He 吹扫至基线平稳, 然后 10℃/min 升温至 600℃ 并进行 NH₃ 脱附, TCD 监测脱附的 NH₃。

1.4 性能评价

采用间歇式平行反应仪对三乙胺催化丁酮和甲醛 aldol 反应的性能进行评价。首先在硬质玻璃反应管中按照一定摩尔比加入丁酮和 37% 甲醛溶液, 然后加入摩尔分数为 5% (相对于丁酮) 的三乙胺作为催化剂, 以 5℃/min 的速率升温到目标反应温度并开始计时。反应结束后采用水浴将反应液快速冷却至室温并及时取样分析。

丁酮和甲醛 aldol 反应液采用 Ni/Al₂O₃ 催化剂并在微型固定床反应装置中进行脱水加氢制备 MIPK。Ni/Al₂O₃ 催化剂 5 g 经适量惰性玻璃珠稀释后置于不锈钢反应管($\Phi 15$ mm×500 mm)中间恒温区内, 首先在 420℃ 和 500 mL/min 的氢气中还原 1 h, 然后降温至目标温度后并引入反应物料。反应后的液体经冷却和滤膜(0.45 μ m)分离后采用配有 Supelco WAX-10 毛细管柱(30 m×0.32 mm×

0.5 μm)的气相色谱仪进行分析。产物主要有MIPK、MIPEK、DEK、EIPK和其他少量副产物。其中,丁酮的转化率 $[X(\text{MEK})]$ 以三乙胺为内标采用式(1)进行计算,产物 P_i 选择性 $[S(P_i)]$ 采用式(2)进行计算。

$$X(\text{MEK}) = [n(\text{MEK})_{\text{conv}}/n(\text{MEK})_{\text{fed}}] \times 100\% \quad (1)$$

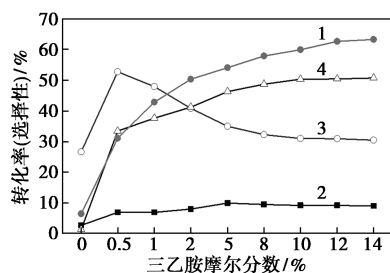
$$S(P_i) = [n(P_i)/n(\text{MEK})_{\text{conv}}] \times 100\% \quad (2)$$

式中: $n(\text{MEK})_{\text{fed}}$ 、 $n(\text{MEK})_{\text{conv}}$ 和 $n(P_i)$ 分别为丁酮的物质的量、反应中丁酮转化的物质的量以及产物 P_i 的物质的量。

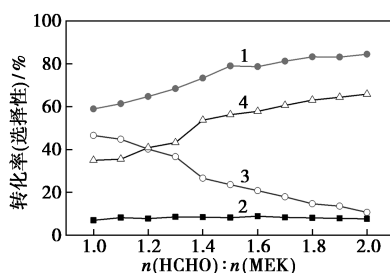
2 结果与讨论

2.1 丁酮和甲醛 aldol 反应

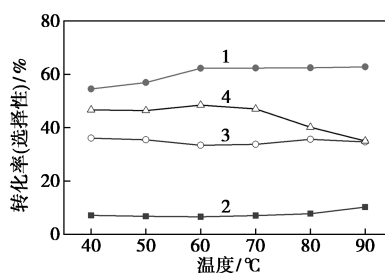
三乙胺催化丁酮和甲醛 aldol 反应的条件采用单一变量法进行优化,结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出,未加入催化剂时,等摩尔的丁酮和甲醛在 60℃ 反应 4 h 后丁酮转化率仅为 6.5%,表明丁酮和甲醛在不存在催化剂时难以有效进行缩合反应。加入摩尔分数为 0.5% 的三乙胺能够将丁酮的转化率大幅提高到 31.1%,并且其数值随三乙胺用量的增加持续提高。与此同时,HMBO 的选择性随催化剂摩尔分数的提高逐渐降低并稳定在 31% 左右。MIPEK 和 FHMBO 则表现出相反的趋势,并在三乙胺摩尔分数超过 8% 后分别稳定在 9% 和 50%。上述变化规律表明:少量三乙胺即能有效催化丁酮和甲醛发生 aldol 反应生成 HMBO,用量过多则促进 HMBO 进一步和甲醛发生亲核加成生成半缩醛 FHMBO。



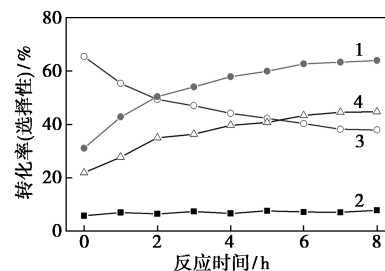
(a) 三乙胺用量



(b) 醛酮摩尔比



(c) 反应温度



(d) 反应时间

1—丁酮转化率;2—MIPEK 的选择性;3—HMBO 的选择性;
4—FHMBO 的选择性

图 1 催化剂摩尔分数、醛酮摩尔比、反应温度和反应时间对丁酮和甲醛羟醛缩合反应性能的影响

控制三乙胺摩尔分数为 5%、反应温度为 60℃ 和反应时间为 4 h, 甲醛和丁酮摩尔比对 aldol 反应的影响如图 1(b) 所示。从图 1(b) 中可以看出, 随着醛酮摩尔比从 1.0 提高到 2.0, 丁酮的转化率单向递增, 但在醛酮摩尔比大于 1.5 时增速明显放缓; 此外, HMBO 的选择性随醛酮摩尔比的增加持续降低, 同时伴随着 FHMBO 选择性的提高, 并且二者选择性的加和几乎保持不变, 进一步证实过量的甲醛和 HMBO 发生亲核加成反应生成半缩醛 FHMBO。

温度对三乙胺催化丁酮和甲醛 aldol 反应的影响如图 1(c) 所示。从图 1(c) 中可以看出, 等摩尔的丁酮和甲醛在 5% 三乙胺催化作用下反应 4 h, 丁酮转化率随温度从 40℃ 升高到 60℃ 而相应从 54.5% 增加到 62.3%; 一旦温度超过 60℃, 丁酮转化率不再随温度的持续升高而明显改变, 维持在 63% 左右。尽管如此, 随温度从 40℃ 提高到 90℃, aldol 反应目标产物 MIPEK、HMBO 和 FHMBO 的总选择性却从 89.9% 降低到 80.0%。因此, 丁酮和甲醛的 aldol 反应该维持在相对低的反应温度以获得高的目标产物选择性。

反应时间对三乙胺催化丁酮和甲醛 aldol 反应的影响如图 1(d) 所示。从图 1(d) 可以看出, 丁酮转化率在反应升温过程中已经达到 31.1% 并随反应时间的延长持续增大, 在反应 6 h 后为 64% 并趋

于稳定。产物选择性方面,随反应时间延长至 8 h, HMBO 的选择性从初始的 65.5% 降低为 38.0%; FHMB0 的选择性则从 21.9% 提高到 44.7%, 但二者的总选择性基本维持在 83%; 与此不同, MIPEK 的选择性几乎不随反应时间改变, 在 7% 上下波动, 表明延长反应时间不能促进 HMBO 脱水生成 MIPEK, 而是有利于 HMBO 和甲醛间的缩合, 进而拉动丁酮和甲醛 aldol 反应平衡的右移并提高丁酮的转化率。

2.2 催化加氢

2.2.1 Ni/Al₂O₃ 催化剂结构

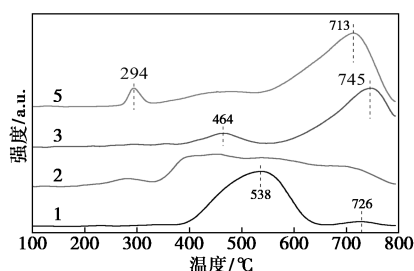
500℃ 焙烧后的 Ni/Al₂O₃ 催化剂的 H₂-TPR 图谱如图 2(a) 所示。从图 2(a) 中可以看出, 2.5Ni/Al₂O₃ 催化剂的主要还原峰位于 538℃, 对应于高分散 NiO_x 物种的还原^[16]。随着 Ni 质量分数的增加, 催化剂表面 NiO_x 物种开始富集, 聚集分化为非计量比的 Ni₂O₃ 和晶体 NiO 或嵌入 Al₂O₃ 晶格形成尖晶

石状的 NiAl₂O₄^[17]; 相应地, 其 H₂-TPR 谱图依次出现三类典型的还原峰, 分别位于 300、480℃ 和 720℃ 附近。此外, 随 Ni 质量分数的增加, NiAl₂O₄ 物种对应的还原峰面积的占比持续增大, 表明 Ni 的主要存在形式从 NiO_x 物种逐步过渡为 NiAl₂O₄ 尖晶石。

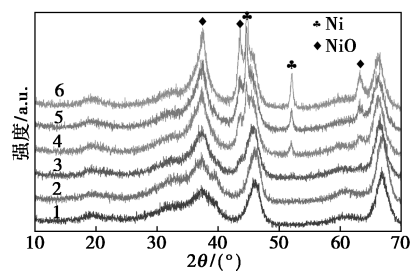
Ni/Al₂O₃ 催化剂的 XRD 图谱如图 2(b) 所示。从图 2(b) 中可以看出, 当 Ni 质量分数低于 10% 时, 420℃ 氢气还原 0.5 h 后未观察到明显的 Ni 物种的衍射峰, 表明催化剂表面的 Ni 物种以高分散的形式存在。当 Ni 质量分数为 15% 时, 在 2θ 为 44.6° 和 52.0° 处出现了金属 Ni(111) 和 (200) 晶面的衍射峰, 同时在 2θ 为 37.4、43.5° 和 63.1° 处也出现了 NiO(111)、(200) 和 (220) 晶面的衍射峰, 证实催化剂表面同时存在 Ni 和 NiO 晶体。其中, NiO 的存在源于 420℃ 氢气预处理不足以完全还原表面的 NiO 物种, 与图 2(a) 中 NiO 较高的还原峰温一致。与 XRD 不同, 催化剂的酸性几乎不受 Ni 质量分数的影响, 如图 2(c) 所示。Ni/Al₂O₃ 催化剂的氨气脱附峰主要集中在 150~350℃ 区间, 表明其表面主要存在弱酸性和中强酸性位点。

2.2.2 Ni/Al₂O₃ 催化剂组成优化

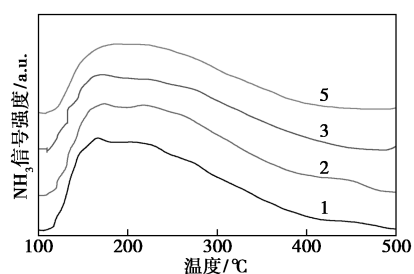
控制醛酮摩尔比为 1.1、三乙胺摩尔分数为 5%, 丁酮和甲醛在 50℃ 缩合反应 4 h 后, 丁酮的转化率为 61.5%, MIPEK、HMBO 和 FHMB0 的选择性分别为 8.3%、44.9% 和 35.6%。以此反应液为原料, 在温度为 240℃、空速为 0.5 h⁻¹ 的条件下, 考察了 Ni 负载量对 Ni/Al₂O₃ 催化上述 aldol 反应产物脱水加氢性能的影响, 结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出, 不含 Ni 时, MIPEK 的选择性高达 84.2%, 表明 HMBO 和 FHMB0 在 Al₂O₃ 酸催化作用下主要发生脱水反应生成 MIPEK。随 Ni 质量分数从 2.5% 提高到 25%, MIPEK 的选择性从 78.0% 持续降低到 0.5%, 其加氢产物 MIPK 的选择性却逐步上



(a) H₂-TPR



(b) XRD



(c) NH₃-TPD

1—2.5%; 2—5%; 3—10%; 4—15%; 5—20%; 6—25%

图 2 不同 Ni 质量分数的 Ni/Al₂O₃ 催化剂的 H₂-TPR、XRD 和 NH₃-TPD 图谱

表 1 Ni 质量分数对 Ni/Al₂O₃ 催化丁酮和 甲醛 aldol 反应产物加氢性能的影响

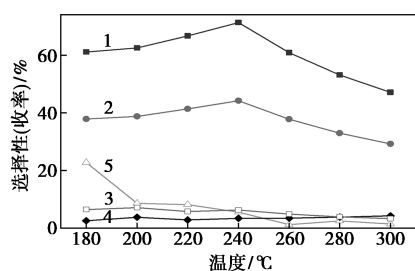
w(Ni)/ %	碳平衡/ %	选择性/%			
		MIPEK	MIPK	DEK	EIPK
0	94.2	84.2	0	0	0
2.5	95.4	78.0	2.5	1.5	0.1
5.0	97.7	9.8	63.7	3.1	4.9
10.0	97.3	8.7	69.0	3.3	6.8
15.0	96.5	3.3	75.5	3.2	3.8
20.0	94.6	2.7	73.8	3.1	6.4
25.0	95.6	0.5	74.1	2.9	3.3

反应条件: T=240℃, p(H₂)=0.1 MPa, LHSV=0.5 h⁻¹。

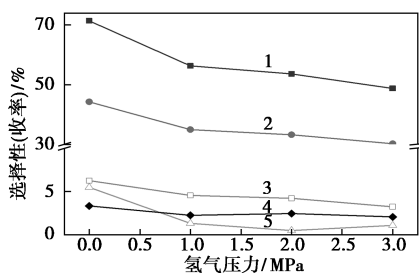
升并在 Ni 质量分数高于 15% 时稳定在 74% 左右。Ni/Al₂O₃ 催化剂加氢能力的提升源于其表面金属 Ni 质量分数的增加,与图 2(b) 中逐渐增强的金属 Ni 衍射峰吻合。因此,相对高的 Ni 质量分数有利于提升 Ni/Al₂O₃ 催化丁酮和甲醛 aldol 反应产物脱水加氢的选择性。

2.2.3 加氢反应参数的优化

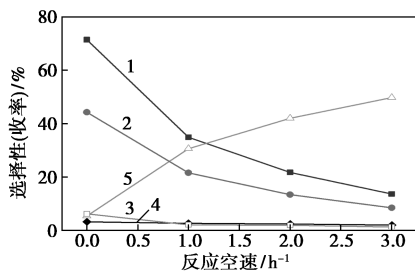
以 5Ni/Al₂O₃ 为催化剂,温度、压力和空速对 MIPK 选择性和收率的影响如图 3 所示。从图 3 中可以看出,随反应温度从 180℃ 提高到 240℃,MIPEK 的选择性持续降低,MIPK 的选择性和收率则稳步升高,在 240℃ 时分别达到 71.4% 和 44.2%,说明适当提高温度能够促进 MIPEK 加氢转化为 MIPK。但进一步提高反应温度至 300℃ 却导致 MIPEK 和 MIPK 的选择性均显著降低,表明 240℃ 为 Ni/Al₂O₃ 催化丁酮和甲醛 aldol 反应产物脱水加氢的适宜温度。



(a) 温度



(b) 压力



(c) 空速

1—MIPK 的选择性;2—MIPK 的收率;3—EIPK 的选择性;

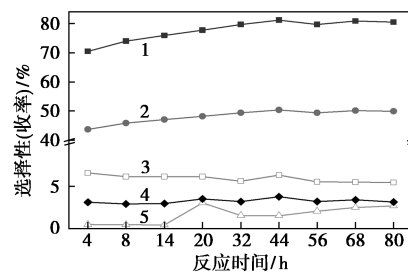
4—DEK 的选择性;5—MIPEK 的选择性

图 3 温度、氢气压力和空速对 5Ni/Al₂O₃ 催化丁酮和甲醛羟醛缩合反应产物加氢性能的影响

氢气压力对 Ni/Al₂O₃ 催化丁酮和甲醛 aldol 反应产物脱水加氢性能的影响如图 3(b) 所示。从图 3(b) 中可以看出,随氢气压力从 0.1 MPa 增大到 2 MPa,MIPK 的选择性和收率均持续降低,表明常压氢气即能维持 Ni/Al₂O₃ 催化剂的加氢活性。保持氢气压力为 0.1 MPa,将反应空速从 0.5 h⁻¹ 提高到 3 h⁻¹,则导致 MIPK 的选择性从 71.4% 快速降低为 13.7%;同时,MIPEK 的选择性从 5.5% 增大到 49.7%;HPO 和 HMBO 等 β-羟基酮类中间产物的选择性也有所提高,表明 5Ni/Al₂O₃ 催化剂在高空速和短接触时间条件下难以彻底实现反应中间产物的脱水加氢。因此,适宜的反应空速为 0.5 h⁻¹。

2.2.4 催化稳定性

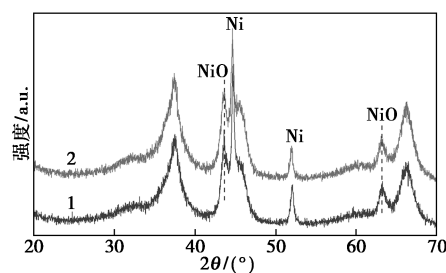
Ni/Al₂O₃ 催化剂的稳定性采用长时间连续反应进行评价,结果如图 4 所示。从图 4 中可以看出,在反应温度为 240℃、反应压力 0.1 MPa 和空速为 0.5 h⁻¹ 的条件下,MIPK 的选择性和收率随反应时间延长缓慢上升并在 44 h 后趋于稳定,分别保持在 80% 和 50% 左右,表明 Ni/Al₂O₃ 催化剂在丁酮和甲醛 aldol 反应产物脱水加氢过程中具有足够的反应稳定性。为验证催化剂的结构稳定性,进一步对比了反应 80 h 前后 Ni/Al₂O₃ 催化剂的 XRD 谱图,如图 5 所示。从图 5 中可以看出,反应后的 25Ni/



1—MIPK 的选择性;2—MIPK 的收率;3—EIPK 的选择性;

4—DEK 的选择性;5—MIPEK 的选择性

图 4 反应时间对 25Ni/Al₂O₃ 催化丁酮和甲醛羟醛缩合反应产物加氢性能的影响



1—反应前;2—反应后

图 5 反应 80 h 前后 25Ni/Al₂O₃ 催化剂的 XRD 谱图

Al_2O_3 具有和新鲜催化剂极其相似的 XRD 谱图, 由 Scherrer 公式和 $\text{Ni}(200)$ 衍射峰估算得到反应前后金属 Ni 的平均粒径分别为 21.7 nm 和 22.1 nm, 证实 Ni 粒子在反应中未发生明显聚集。

2.3 反应过程

基于图 1 和图 3 中反应条件对产物分布的影响, 可以推测丁酮和甲醛 aldol 缩合及后续脱水加氢反应遵循的反应路径, 如图 6 所示。三乙胺为催化剂时, 丁酮中羰基邻位的亚甲基碳和端甲基碳均可以失去 1 个质子, 形成碳负离子并进攻甲醛分子, 分别生成 HMBO 和 HPO; 其中, 前者为主要产物。一方面, HMBO 可以进一步脱水生成 MIPK 或与多余的甲醛亲核加成为 FHMBO, 与 Mahajani 等^[18] 报道的丁酮和乙醛交叉 aldol 反应的路径类似; HMBO 和甲醛发生加成反应生成 FHMBO 为典型的可逆过程, 高温时二者在酸催化作用下均能够进一步脱水形成 MIPEK, 后者进一步加氢为 MIPK。另一方面, HPO 在 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化作用下脱水加氢为 DEK, DEK 进一步和 HCHO 发生次级 aldol 反应生成乙基异丙基酮并随之加氢为 EIPK。

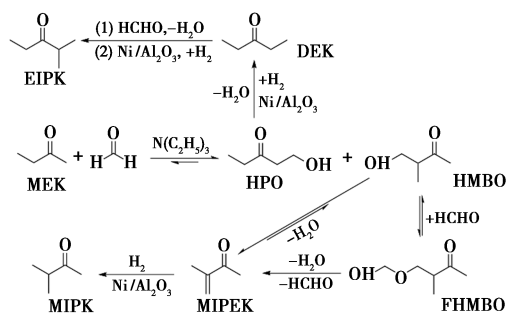


图 6 丁酮和甲醛制备 MIPK 的反应路径示意图

3 结论

采用单因素实验优化了三乙胺催化丁酮和甲醛 aldol 反应及其产物在 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 表面脱水加氢制备 MIPK 的工艺条件, 得出以下主要结论:

(1) 三乙胺能够高效催化丁酮和甲醛的 aldol 反应, 在醛酮摩尔比为 1.1、温度为 50°C 、三乙胺摩尔分数为 5% 和反应时间为 4 h 的条件下, aldol 反应产物的总选择性超过 90%。

(2) 以 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为催化剂, 丁酮和甲醛 aldol 反应的产物在 240°C 、0.1 MPa H_2 和 0.5 h^{-1} 条件下能够脱水加氢生成 MIPK, 产物选择性超过 80% 且催化剂具有较高的结构稳定性。

(3) 串联丁酮和甲醛 aldol 反应和后续催化加

氢能够连续化制备 MIPK, 并且 MIPK 的选择性主要取决于丁酮和甲醛的定向 aldol 反应。

参考文献

- [1] 胡森, 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(S2): 316-320.
- [2] 董金锋, 孟锡峰, 商志才. 甲基异丙基酮的合成研究进展[J]. 化工时刊, 2012, 26(9): 49-51.
- [3] Dykman A S, Imyanitov N S, Polyakov S A, et al. Effect of reaction conditions on the hydration of isoprene[J]. Russ J Appl Chem, 2010, 83(7): 1259-1264.
- [4] 胡森. 异戊二烯水合制备甲基异丙基酮[D]. 上海: 华东理工大学, 2011.
- [5] 杨晓轩. 异戊二烯水合制甲基异丙基酮的工艺研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2010.
- [6] Ji Y J, Yang J G. Synthesis of methyl isopropyl ketone and diethyl ketone over $\text{Ni-Na}/\text{ZrO}_2\text{-MnO}_x\text{-ZnO}$ catalyst[J]. Chin J Chem Eng, 2011, 19(4): 656-660.
- [7] 田丽, 姜文凤, 罗洪源, 等. 合成甲基异丙基酮和二乙基酮的 $\text{Na-Pd}/\text{ZrO}_2\text{-MnO}_x\text{-ZnO}$ 催化剂的制备与表征[J]. 精细化工, 2005, 22(5): 365-368.
- [8] 田丽, 姜文凤, 罗洪源, 等. $\text{ZrO}_2/\text{MnO}_x/\text{ZnO}$ 催化剂上合成甲基异丙基酮和二乙基酮[J]. 石油化工, 2004, 33(11): 1060-1062.
- [9] 侯永生, 吴国军, 朱素娟, 等. 一步法合成甲基异丙基酮的方法: CN112209813B[P]. 2021-06-08.
- [10] Morgan G T, Holmes E L. Formaldehyde condensations with aliphatic ketones[J]. J Chem Soc (Resumed), 1932, 7: 2667-2673.
- [11] Landau E F, Irany E P. Preparation of methyl isopropenyl ketone from methyl ethyl ketone and formaldehyde[J]. J Org Chem, 1947, 12(3): 422-425.
- [12] Lumma W C, Ma O H. Condensation of unsymmetrical aliphatic ketones with formaldehyde in trifluoroacetic acid[J]. J Org Chem, 1940, 35(7): 2391-2393.
- [13] Hashmi A. Cross-aldol condensation of isobutyraldehyde and formaldehyde using phase transfer catalyst[J]. J Saudi Chem Soc, 2016, 20: S382-S386.
- [14] Dashko L V, Dmitriev D V, Pestov S M, et al. Cross aldol condensation of acetaldehyde and formaldehyde in the presence of bifunctional systems[J]. Russ J Org Chem, 2014, 50(12): 1732-1737.
- [15] Shirakawa S, Ota K, Terao S, et al. The direct catalytic asymmetric aldol reaction of alpha-substituted nitroacetates with aqueous formaldehyde under base-free neutral phase-transfer conditions[J]. Org Biomolec Chem, 2012, 10(30): 5753-5755.
- [16] 莫文龙, 马风云, 刘月娥, 等. 制备方法对 $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在 $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ 重整反应中催化性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2015, 43(9): 1083-1091.
- [17] Wang R, Li Y H, Shi R H, et al. Effect of metal-support interaction on the catalytic performance of $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ for selective hydrogenation of isoprene[J]. J Mol Catal A, 2011, 344(1-2): 122-127.
- [18] Kamal S, Nabar R, Mahajani S. Fixed-bed reactor with side injection: A promising option for the aldol condensation of acetaldehyde[J]. Ind Eng Chem Res, 2021, 60(5): 2058-2069. ■