

编号

密级

科研成果报告

丙酮一步法催化合成二异丁基甲酮

北京第五研究所

1977年3月18日

摘

要

研究了丙酮与氢气在常压下催化合成甲基异丁基甲酮的方法。利用上海试剂五厂生产的园粒状活性 Al_2O_3 为载体，吸附了氯化钨后再用水合联胺来还原成钨黑，可制得具有活性的钨催化剂。经过 300 多小时的运行后，仍具有催化活性。反应温度以 $180 \sim 200^\circ C$ 为宜。可根据甲基异丁基甲酮和二异丁基甲酮的需求比例选择丙酮流速。

目 录

- 一、前 言
- 二、试验部分
- 三、结 论
- 四、参考文献

丙酮一步法催化合成二异丁基甲酮

一、前 言

5601萃取剂是一种新型的酸性磷类萃取剂。它对铀有较高的选择性，而对铁、稀土、钍等元素几乎不萃取。它所用的原料之一为二异丁基甲酮（简称DIBK）。但目前国内尚无DIBK生产。我们在1974年从上海溶剂厂生产甲基异丁基甲酮（简称MIBK）时的蒸馏残渣中分离出佛尔酮，再用常压催化加氢的方法制得DIBK（1）。但由于该厂MIBK的年产量只有100—200吨，所以由此得到的DIBK只能满足小量试验的需要。

为了使5601萃取剂在今后有一可靠的原料来源，有必要考虑合成DIBK的新途径。

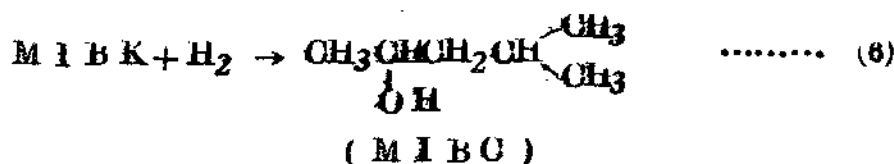
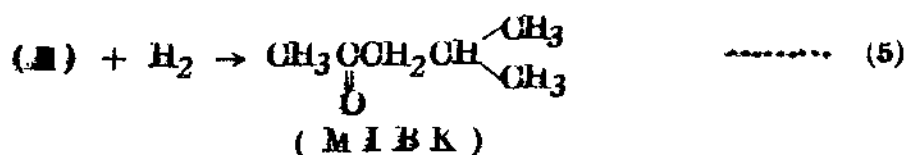
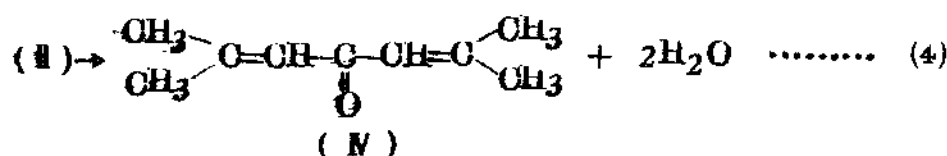
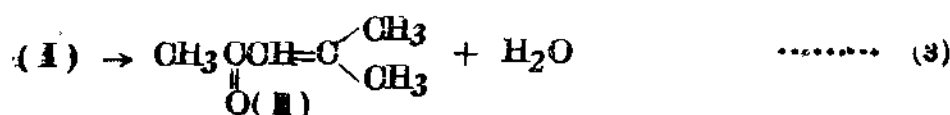
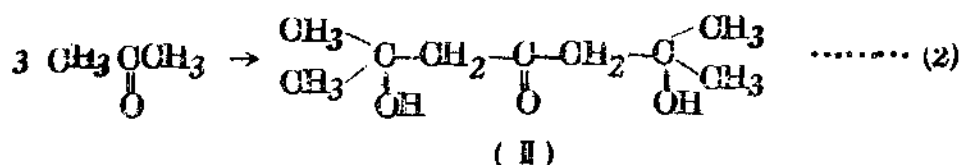
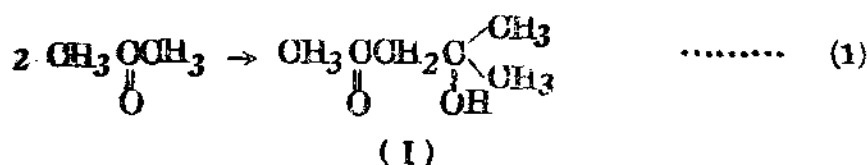
一般说来，DIBK总是在生产MIBK过程中付产回收的。所以实际上就是研究合成MIBK（同时得到较多的DIBK）的新途径。

MIBK的用途很广，可用作油漆溶剂、萃取剂以及合成偶氮二异庚腈（一种高效引发剂）等的原料。

DIBK的用途也很广，可用作油漆溶剂、萃取剂以及合成二异丁基甲醇的原料。

以往MIBK的生产是采用三步法。第一步由丙酮缩合制双丙酮醇（I），同时生成少量三丙酮醇（II），参见反应式(1)和(2)。第二步由（I）脱水生成异丙叉丙酮（III），此时（II）脱水生成佛尔酮

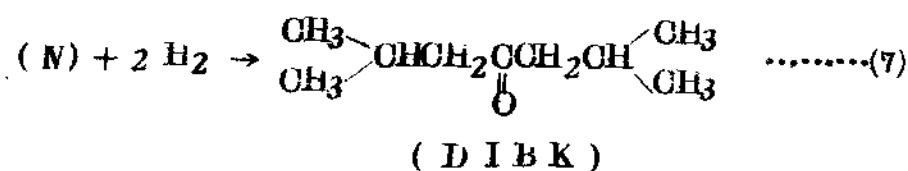
(N)，参见反应式(3)和(4)。经精馏可将(Ⅱ)蒸出，而(N)则留于残渣中。第三步由(Ⅱ)催化加氢制得MIBK，实际上还有少量进一步加氢生成甲基异丁基甲醇（简称MIBC），参见反应式(5)和(6)。



上海溶剂厂就是采用此法来生产MIBK的。此法步骤繁多，第一步缩合反应的丙酮单程转化率只有10%，大量丙酮需要经过精馏来循环，丙酮的损耗量较大。

因为 M I B K 的用途广泛, 促使人们研究它的新合成方法。丙酮一步法催化合成 M I B K 就是一种比较好的方法。

据文献报导〔2—4〕, 丙酮一步法催化合成 M I B K 所用的催化剂, 一般都是采用具有缩合脱水性能的物质 (如 Al_2O_3 或阳离子交换树脂等) 为载体, 再以钨或镍附着于其上制成的; 操作一般是采取将丙酮与氢气在压力下 (也有在常压下) 通过催化床的办法。用一步法催化合成 M I B K 时一般都要产生 D I B K, 可以设想这时在催化剂上同时进行着反应式(1)至(5)和反应式(7)的反应



结合我们的具体条件, 我们选 Al_2O_3 为载体, 将钨附于其上制成催化剂, 并研究其在常压下由丙酮和氢气生成 M I B K 和 D I B K 的情况。

二、试 验 部 分

(一) 催化反应装置

1、50 毫升催化反应装置

该装置参见图 1。氢气由钢瓶 1 经减压阀 2、针形阀 3 和转子流量计 4 进入催化反应管 5。丙酮由容器 21 经计量泵 20 进入催化反应管 5。催化反应管 5 为内径约 20 毫米的玻璃管, 外部的上层和下

层分别用予热段电炉 1 4 和催化段电炉 1 5 加热，内部插热电偶套管 6。催化反应管 5 内装填 5 0 毫升催化剂，在催化剂层上面再装填瓷环作为予热段。丙酮与氢气经过予热段（这时丙酮已汽化）进入催化剂层，反应后经冷凝器 1 6 冷凝，液体产品收集在气液分离器 1 7 中，尾气经放空阀 1 9 放空。

2、5 0 0 毫升催化反应装置

由于此反应过程的氢气过量，所以在尾气中还含有不少丙酮和 M I B K。在实际生产中，这种尾气应经气体循环泵（一般采用罗茨鼓风机）返回使用。但目前缺乏小型的气体循环泵，所以在实验室中往往是采取尾气放空的办法。为了便于计算反应的转化率以及合理使用氢气，我们设计制作了一台小型往复式气体循环泵，其气体循环量为每小时 2 5 0 升，配在 5 0 0 毫升催化反应装置上使用。

该催化反应装置参见图 2。气体循环泵是由泵体的传动部分 3 0 使针筒 9 作往复运动，再配以单向阀 8 所组成的。缓冲瓶 6 中的氢气经三通 5 进入单向阀 8，被压送至缓冲瓶 1 0 经转子流量计 1 1 依次进入予热器 1 4、催化反应管 2 1、冷凝器 2 8 和气液分离器 2 9，然后又通至缓冲瓶 6，形成一个氢气迴路。反应过程中消耗的氢气可由氢气柜 3 经阀门 4 和三通 5 得到补充。该装置与 5 0 毫升催化反应装置大致相同，只是将丙酮和氢气的予热段另用予热器 1 4 来代替，并将催化反应管的外部电炉分成上下两段以便于控制温度。催化反应管 2 1 为内径约 4 0 毫米的玻管。催化剂层高度约为 5 0 0 毫米。

原书缺页

原书缺页

(二) 试验方法

1、催化剂的制备

(1) Al_2O_3 的准备

取园粒状活性 Al_2O_3 (上海试剂五厂出品, 园粒直径 2—4 毫米), 放于烧杯中, 用蒸馏水冲洗干净, 烘干备用。

(2) 1 号钨催化剂的制备

称取氯化钨 (三级、北京化工厂出品) 0.0787 克, 加 0.094 N 的盐酸 10 毫升, 再加蒸馏水 10 毫升。加热溶解后, 再加蒸馏水 20 毫升稀释。称上述准备好的 Al_2O_3 4.7 克, 倒入此溶液中, 在室温下浸泡 70 分钟, 此时溶液几乎无色, 倾去该溶液。

取水合联胺 (三级、北京化工厂出品) 10 毫升, 加 30 毫升蒸馏水稀释。将此水合联胺溶液倒入已吸附氯化钨的 Al_2O_3 中。此时立即有氨气泡逸出, 同时 Al_2O_3 表面呈现黑色 (钨黑)。放置过夜, 然后用蒸馏水洗至无氯离子, 在 100℃ 烘干备用。此催化剂的钨含量约为 0.1%, 将其剖开观察, 钨黑只分布在 Al_2O_3 园粒的外层, 园粒的内部仍为白色。

(3) 2 号钨催化剂的制备

称取上述准备好的 Al_2O_3 5.2 克, 加 9.4% 的氯化钨盐酸溶液 40 毫升, 加热至沸腾。然后再加 9.4% 的氯化钨盐酸溶液 5.3 毫升, 继续加热至沸腾, 使溶液蒸浓至刚能浸没 Al_2O_3 园粒为止。放置过夜, 此时 Al_2O_3 园粒内部也已吸附氯化钨 (呈黄色)。然后按

与制备 1 号钨催化剂相同的方法，以水合联胺还原，水洗，烘干备用。

(4) 3 号钨催化剂的制备

称取钨黑 5.5 克，加浓盐酸 20 毫升，稍加热，再加浓硝酸 7 毫升，加热使钨黑全部溶解。继续加热蒸发至有结晶析出，再加浓盐酸 20 毫升，蒸发近干，加此重复两次，使氯化氮赶尽，钨黑即转为氯化钨。

在此氯化钨中加浓盐酸 18 毫升，再加蒸馏水 500 毫升使成为溶液。然后将上述准备好的 Al_2O_3 52.6 克（堆装体积为 550 毫升）放入。加热至沸并继续蒸浓至刚能浸没 Al_2O_3 园粒为止。在蒸浓过程中溶液的酸度逐渐降低，为了保持强酸性，往溶液中继续添加浓盐酸共 25 毫升。加热沸腾的时间为 3 小时。此时 Al_2O_3 园粒内部也已吸附氯化钨（呈黄色）。然后按与以前相同的方法，以水合联胺还原，水洗，烘干备用。

2 号和 3 号钨催化剂的钨含量约为 1%，将它们剖开观察，钨黑不仅分布在 Al_2O_3 园粒的外层，园粒的内部也已呈黑色。

2、工业丙酮的予处理

将工业丙酮约 3 升，加氢氧化钠 4 克和水 30 毫升，混合均匀。然后放于分馏装置中精馏，收集 55—57℃ 的馏分作为试验用的丙酮。分离装置参见第 12 页。

3、催化反应的操作步骤

(1) 50 毫升催化反应装置时按如下操作。将 1 号钨催化剂或 2 号

钨催化剂装于催化反应管内。催化剂层体积为 50 毫升。按图 1 将设备装好。调节氢气流量至预定值。将予热段电炉 14 和催化段电炉 15 升温至预定温度。开动计量泵 20，使丙酮以一定的速度加至催化反应管内，因为此反应为放热反应，所以需调节予热段和催化段的炉温使催化剂层的温度保持在一定值。反应产物经冷凝器 16 冷凝后收集在气液分离器 17 内，尾气则放空。收集到的液体产物用气体色谱法分析。

(2) 500 毫升催化反应装置按如下操作。将 3 号钨催化剂 500 毫升装于催化反应管内。按图 2 将设备装好。打开阀门 4 和放空阀 7，并将三通 5 旋至使缓冲瓶 6 至单向阀 8 的气路断开的位置，这时氢气由氢气柜进入催化反应装置的气路系统，并由放空阀 7 排出。待氢气已将气路系统的空气排尽后，即可将放空阀 7 关闭，并将三通 5 旋至使缓冲瓶 6 和氢气柜 3 都与单向阀 8 速通的位置。开动气体循环泵。将予热器电炉 15 和催化反应管外的上下两段电炉 22、23 升温至预定温度。开动计量泵 12，使丙酮以一定的速度加至予热器内。丙酮在予热器内汽化，随着氢气一起进入催化反应管。调节上下两段电炉的炉温，使催化剂层的温度保持在一定值。反应产物经冷凝器 28 冷凝后，收集在气液分离器 29 内。尾气则经缓冲瓶 6、三通 5 和单向阀 8，被气体循环泵压通进行循环。气液分离器 29 中的液体产物用气体色谱法分析。

4、液体产物的分馏

催化反应的液体产物是丙酮、MIBK、DIBK、水以及其它组分的混合物。可用分馏的办法进行分离。分馏装置是由一3000毫升三口瓶配上玻璃分馏柱、分凝器和接受器所组成的。玻璃分馏柱直径25毫米，填料层高度为940毫米，填料是用直径0.3毫米的镍铬丝绕制的螺旋圈（螺旋圈直径为25毫米，每个填料为2—4圈）。

将液体产物进行分馏。收集60℃以下的馏分作为回收丙酮，可循环再用于催化反应。60—80℃的馏分为第一中间馏分。由于丙酮已基本蒸完。所以使3000毫升三口瓶中的物料分为两层，上层为有机层，下层为水层。这时可将水层分出，将有机层继续进行分馏。在85℃有一个MIBK—水的共沸馏分，随后气温很快升至113℃。收集113—118℃的馏分为MIBK馏分，118—164℃的馏分为第二中间馏分，164—170℃的馏分为DIBK馏分。

（三）试验结果和讨论

1、1号钨催化剂的催化活性

在50毫升催化反应装置上，氢气空速600小时⁻¹，丙酮液体空速0.6小时⁻¹，用工业丙酮进行试验，温度保持在120—130℃，经过18.5小时反应后，活性即大大下降，MIBK的生成量很少，并几乎不产生DIBK。催化剂表面出现高沸点液体，其沸点远高于DIBK，在200℃的氢气流中也很难挥发。估计催化剂活性大大下降是由于此高沸点液体复盖了催化剂表面。

为了查找活性下降的原因，我们改用二级试剂丙酮进行试验，发

现经 54.5 小时反应后，活性也大大下降，催化剂表面也出现高沸点液体。从这里可看出丙酮的质量可能与高沸点液体的生成有关。我们还将活性下降的催化剂颗粒剖开观察，发现在此颗粒内部都已被高沸点液体浸湿。这说明此高沸点液体是先从颗粒内部产生的。鉴于 1 号钨催化剂中的钨黑只分布在颗粒表面，而内部仍只是白色的 Al_2O_3 ，所以可以推想此高沸点液体的产生还与钨黑没有充分地在颗粒的内部分布开来有关。

2、2 号钨催化剂的催化活性

经向北京酿酒厂调查，了解到二级试剂丙酮与工业丙酮没有什么差别，只是在生产时的精馏工序中操作注意一些而已，有时工业丙酮的质量实际上已达到二级试剂标准。经向上海溶剂厂调查，了解到工业丙酮中可能含有机硫化物，该厂的工业丙酮在用来生产异丙醇（催化加氢法）时都是经过加碱予处理再蒸馏的，而有机硫化物的含量在一般工业丙酮和二级试剂丙酮的规格中都没有指标要求。根据这些情况，我们为了排除不必要的干扰因素，在以后的试验中都是采用经过予处理的工业丙酮。

在 50 毫升催化反应装置上，氢气空速 600 小时^{-1} ，丙酮液体空速 0.6 小时^{-1} ，温发 $140-150^\circ\text{C}$ ，运行了 33.5 小时，在 2 号钨催化剂表面没有出现高沸点液体，而且仍有催化活性。由此表明，在改变了催化剂的制备方法以及对丙酮作了予处理后，可避免此高沸点液体的产生，从而使催化剂具有较长的寿命。

3、3号钨催化剂的催化活性

3号钨催化剂与2号钨催化剂的主要不同点是前者从钨黑开始制备，而后者是从氯化钨开始制备。实质上，从钨黑开始制备3号钨催化剂也是经过由钨黑制成氯化钨，再将此氯化钨与 Al_2O_3 放在一起，按2号钨催化剂制备的方法相类似的步骤来制作的。所以其催化活性与2号钨催化剂相似，经过250小时的运行后，在表面没有出现高沸点液体，而且仍具有活性。

4、反应温度的影响

在500毫升催化反应装置上，用3号钨催化剂（已使用过200小时的）进行试验。氢气循环空速为500小时⁻¹，丙酮液体空速为1小时⁻¹，不同反应温度时的结果列于表1。

表1、不同反应温度对MIBK和DIBK生成量的影响

序号	反应温度 ℃	MIBK 收率 %	DIBK 收率 %	异丙醇收率 %	丙酮反应率 %
1	160-165	59.5	12.8	5.5	35.5
2	180-185	57.5	13	6.3	39
3	200-205	59.5	16.2	6	42
4	220-225	50.5	16.2	3.1	49
5	240-250	49	20.6	1.6	59.5

表中丙酮反应率为 $(1 - \text{未反应的丙酮量}) / \text{丙酮加料量}$ ；

MIBK收率为MIBK的生成量 $\times 1.16 / (1 - \text{未反应的丙酮量})$

DIBK收率为DIBK的生成量 $\times 1.225 / (1 - \text{未反应的丙酮量})$

异丙醇收率为异丙醇的生成量 $\times 0.966 / (1 - \text{未反应的丙酮量})$

从表1看出，随着反应温度升高，丙酮反应率也提高，MIBK收率逐渐下降，DIBK收率逐渐提高。在反应过程中还生成一些异丙醇，随着反应温度升高，其量逐渐减少。提高反应温度虽能增加DIBK收率，但MIBK收率降低，因为在此条件下MIBK还能进一步缩合脱水加氢产生较多的十二碳酮甚至更高碳数的酮。综合考虑各种因素，还是选择 $180 - 200^{\circ}\text{C}$ 为宜。

5、丙酮液体空速的影响

在500毫升催化反应装置上，用3号钨催化剂进行试验。氢气循环空速为 500 小时^{-1} 。反应温度为 $205 - 225^{\circ}\text{C}$ 。当丙酮液体空速为 0.5 小时^{-1} 时，丙酮反应率为63%，MIBK收率为53.5%，DIBK收率为23%。与表1的序号3的结果相比较，可看出降低丙酮液体空速以后，丙酮反应率和DIBK收率提高，MIBK收率降低。但由于降低丙酮液体空速，使单位体积的催化床生产能力也有所降低。在生产实际中，可根据MIBK和DIBK的需求比例，适当选择丙酮液体空速和催化装置的体积。

曾试图提高丙酮液体空速进行试验，但因放热反应剧烈，催化床温度较难控制，不易操作。今后如改进催化反应管外的传热方式，则

提高丙酮液体空速还是可能的。

三、结 论

(一)用上海试剂五厂的园粒状活性 Al_2O_3 可制得适用的催化剂。该催化剂在运行300多小时后仍具有催化活性。

(二)用3号钨催化剂可由丙酮与氢气一步催化合成MIBK和DIBK。反应温度以180—200℃为宜。可根据MIBK和DIBK的需求比例适当选择丙酮流速。

四、参 考 文 献

- [1]本所七室: 5601萃取剂的合成(1975)
- [2]B. C. Раева等: Нефтехимия, 10, 256(1970).
- [3]Ger. 1232942(1967); УА, 66, 75682(1967).
- [4]Japan 71, 02, 009(1971); СА, 74, 124827^π
(1971).

参加人员: 邢政、朱长恩、高金华

专题负责人: 朱长恩、高金华

报告执笔人: 朱长恩

气体色谱分析: 七组朱翠玲