

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680035189.1

[51] Int. Cl.

*C07C 45/48 (2006.01)*

*B01J 21/06 (2006.01)*

*B01J 23/02 (2006.01)*

[43] 公开日 2008 年 9 月 24 日

[11] 公开号 CN 101273002A

[22] 申请日 2006.9.22

[21] 申请号 200680035189.1

[30] 优先权

[32] 2005. 9. 23 [33] US [31] 60/719,873

[86] 国际申请 PCT/US2006/037145 2006.9.22

[87] 国际公布 WO2007/038370 英 2007.4.5

[85] 进入国家阶段日期 2008.3.24

[71] 申请人 伊士曼化工公司

地址 美国田纳西州

[72] 发明人 A·V·伊纳琴科 M·M·曼尼钱

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
代理人 吕彩霞 范 赤

权利要求书 1 页 说明书 10 页

[54] 发明名称

生产甲基异丙基酮的催化剂

[57] 摘要

一种生产甲基异丙基酮的催化剂，其含有已用第 1 或第 2 族金属的氢氧化物或它们的盐处理过的氧化铝和氧化钛。

1.一种从羧酸制酮的催化剂,所述催化剂包含用第1或第2族金属的氢氧化物或其盐处理过的二氧化钛和氧化铝的混合物。

2.按照权利要求1的催化剂,所述催化剂包含至多50 wt%的二氧化钛。

3.按照权利要求1的催化剂,所述催化剂包含约40 wt%的二氧化钛。

4.按照权利要求1的催化剂,所述催化剂包含至少50 wt%的氧化铝。

5.按照权利要求1的催化剂,所述催化剂包含约60 wt%的氧化铝。

6.按照权利要求1的催化剂,其中所述第1或第2族金属的氢氧化物是KOH。

7.一种制酮的方法,所述方法包括以下步骤:使一种或多种羧酸与包含已用第1或第2族金属的氢氧化物或其盐处理过的二氧化钛和氧化铝的混合物的催化剂在有效地生成酮的条件下接触。

8.按照权利要求7的方法,其中所述羧酸包括乙酸和异丁酸,以及所述酮是甲基异丙基酮。

9.按照权利要求7的方法,其中所述催化剂包含至多50 wt%的二氧化钛。

10.按照权利要求7的方法,其中所述催化剂包含约40 wt%的二氧化钛。

11.按照权利要求7的方法,其中所述催化剂包含至少50 wt%的氧化铝。

12.按照权利要求7的方法,其中所述催化剂包含约60 wt%的氧化铝。

13.按照权利要求7的方法,其中所述第1或第2族金属的氢氧化物是KOH。

14.一种制备甲基异丙基酮的方法,所述方法包括使乙酸和异丁酸在有包含已用KOH处理过的二氧化钛和氧化铝的混合物的催化剂存在下在有效地生成甲基异丙基酮的条件下接触。

## 生产甲基异丙基酮的催化剂

### 发明领域

本发明涉及含有已用第1或第2族金属的氢氧化物或其盐处理过的氧化铝和氧化钛的混合物的新型催化剂组合物。该催化剂组合物特别适用于从羧酸制酮。

### 发明背景

羧酸酮基化成酮已知了差不多一个世纪。已提出很多金属氧化物作为羧酸汽相转化为酮的催化剂。

最近, U.S. 专利 4,950,763 提出把二氧化钛催化剂用于该工艺。按照该专利, 二氧化钛的用量必须大于催化剂组合物的 50 wt%, 显然是因为产率低。

但这种催化剂有一些缺点。二氧化钛的成本高。二氧化钛催化剂还需经常更换, 因为焦化造成其短寿命。这种催化剂的寿命一般不到 7 周。

因此, 该领域需要更价廉而更长寿的催化剂来从羧酸制酮。

### 发明概述

在一个发明点中, 本发明涉及从羧酸制酮的催化剂。该催化剂包含已用第1或第2族金属的氢氧化物或其盐处理过的二氧化钛和氧化铝的混合物。

在另一个发明点中, 本发明涉及制酮的方法。该方法包括以下步骤: 使一种或多种羧酸与包含已用第1或第2族金属的氢氧化物或其盐处理过的二氧化钛和氧化铝的混合物的催化剂在能有效地生成酮的条件下接触。

### 发明详述

已意外地发现, 与氧化铝混合的二氧化钛可以是像纯二氧化钛一样好的制备甲基异丙基酮(MIPK)的催化剂。通过在组合物中同时使用氧化钛和便宜的氧化铝, 催化剂的总成本可以显著降低。同时, 这种新型催化剂的寿命可以延长。

氧化铝和二氧化钛的混合物可以用本领域已知的任何方法制备。氧化铝-二氧化钛混合物也可以，如从 Saint-Gobain Norpro 市购。该催化剂可含不同浓度的氧化铝和二氧化钛。理想浓度包含 0.1 ~ 至多 50 wt% 的二氧化钛和 50 ~ 99.8 wt% 的氧化铝，以催化剂组合物的总重量为基准。

催化剂组合物可包含不会负面影响该反应的其它组分，如惰性材料。该惰性材料可包括具有低比表面积的材料。惰性材料可以与活性催化剂材料预混，或者可以在把它装入反应器时，作为可与催化剂组合物机械分离的材料加入。所述惰性材料不计入氧化锆和氧化钛重量分配的优选范围。因此，催化剂组合物可包含二氧化硅作为主要组分，例如，为 90wt%，以及 4 wt% 的二氧化钛和 6 wt% 的氧化铝。在这种情况下，按照我们的定义，活性组分将由 40 wt% 的二氧化钛和 60 wt% 的氧化铝构成。我们把惰性材料定义为：在我们发明所用的典型条件下其纯形式催化羧酸的酮基化不超过 1 ~ 5% 产率的材料。

氧化铝-二氧化钛混合物可以用第 1 或第 2 族金属的氢氧化物或盐进行改性。有利的金属包括来自第 1 族的钠、钾、铯、锂和来自第 2 族的钙、锶、钡和镁。第 1 和第 2 族的其它元素也可以相同方式生成酮，但它们的效率一般可能较低。更理想的这类助催化剂包括钾、钠、铷、镁、钙、锶和钡。

金属盐的合适抗衡离子包括碳酸盐、氧化物、含 1 ~ 20 个碳原子的一元-或多元-羧酸的羧酸盐、硝酸盐、亚硝酸盐或在焙烧条件下氧化成氢氧化物或氧化物的各种有机金属化合物中的任意一种。

可用几种方法掺入第 1 或第 2 族的助催化剂。第一种是通过用交换剂在合适溶剂中的溶液浸泡固态氧化铝-二氧化钛混合物所进行的交换法。第二种是用任意量交换剂的初湿含浸技术。其它方法包括从合适的前体和助催化剂同时共-沉淀出氧化铝-二氧化钛。

在掺进第 1 或第 2 族的助催化剂之后，可以在高温下干燥和/或焙烧催化剂。这一步是任选的，因为在催化剂与任何原材料接触之前，一般将在反应器内被加热。在该加热步骤中，催化剂被有效地烘干和/或焙烧。

不论掺入方法如何，存在优化的最大交换剂量。酮的生产将在最佳量的上或下发生；但是，酮，尤其混合酮的生产，在这些用量水平下将并非最佳。

助催化剂的最佳用量取决于确切的试剂。但用氢氧化钾之类的试

剂，此值一般将落在 0.1 ~ 20 wt% 范围内。已经发现，更理想的用量在 0.25 ~ 10 wt% 范围内。而最理想的负载量是 0.5 ~ 5 wt%，以催化剂组合物的总重量为基准。

本发明的催化剂组合物优选包含少于 10 wt% 的另一种对酮基化是催化活性的材料，如二氧化锆。更优选，该催化剂组合物不包含其它催化活性材料。

本发明的催化剂组合物特别适用于从羧酸制酮。该方法包括以下步骤：使至少一种羧酸与以上提到的催化剂组合物在有效地生成酮的条件下接触。

用本发明的催化剂可被转化为酮的羧酸包括通式为 (I a) 和 (I b) 的那些：



其中  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  可以相同或不同，而且彼此独立地是烷基、环烷基、芳烷基、芳基或杂芳基。

被生产的酮具有通式 (II)：



其中  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  与式 (I a) 和 (I b) 中的相同。如果  $\text{R}^1$  与  $\text{R}^2$  相同，则酮是对称的。如果  $\text{R}^1$  与  $\text{R}^2$  不同，则酮是非对称的。

$\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  各自优选是含 1 ~ 17 个碳原子的烷基、含 3 ~ 8 个环元的环烷基、含 7 ~ 12 个碳原子的芳烷基、芳基或杂芳基，而且一个或多个  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  在  $\alpha$ -碳原子上带有一个或多个氢原子。

用本发明的方法从相应酸可得到的酮的实例是二乙基酮、二正丙基酮、二异丙基酮、甲基丙基酮、甲基异丙基酮、乙基异丙基酮、壬-5-酮、辛-2,7-二酮、环戊酮、环庚酮、甲基苯基酮、苯基·乙基酮、丙基

苯基酮、异丙基苯基酮、苯戊酮、苯基丙酮、1,2-二苯基丙酮、环己基甲基酮、环己基苯基酮、环丙基甲基酮、频哪酮和甚至杂环酮，如 3-乙酰基吡啶、4-乙酰基吡唑和 4-乙酰基咪唑。

接触步骤可以在本领域已知的任何反应器内进行。

反应区的温度可以在 250 ~ 550℃ 范围内。它们也可在 300 ~ 500℃ 范围内。或者，它们可出现在 400 ~ 450℃ 范围内。

酮基化反应可在宽压力范围内进行。合适的压力包括 0 ~ 800 psi，尤其是 50 ~ 100 psi。

如本文所用，喂料速率是指通过体系喂进的冷凝反应物的量，与它们在反应区内实际存在的形式无关。最佳喂料速率直接随温度而变，温度越高，则喂料速率越快。喂料速率通常将落在每单位体积催化剂每小时喂入 0.1 ~ 100 体积冷凝反应物的范围内。

最优选的喂料速率要加以选择，以尽量减少未反应原材料的量而不把反应推向副产物开始占主导地位的极端。因此，反应性最弱的酸的转化率理想地是 85 ~ 99%。更理想的范围是 90 ~ 98%。起始酸的最理想转化率是 95 ~ 97%。虽然反应将会发生在这些范围之外，但是，尽管低于 85% 的转化率将给出出色的总酮选择性而副产物相当少，但在产物回收期间将需要额外而较昂贵的蒸馏来从产物中分离出未反应原材料以回收之。而超过 99% 的转化率开始蒙受大量产物损失，因为增大的副反应作用把已形成的产物和原材料转化为副产物。

适当选择原材料的比例可有利于反应的全面成功。制备混合酮的化学计量建议起始羧酸的摩尔比为 1:1，以实现混合产物的最大生成量，同时尽量减少 2 种对称酮的产生。但实际上，起始酸之一可能比另一种的耗量大，所以通过用较多的耗量较大的酸，增加来自耗量较少的酸的非对称酮的产率。

因此，选择所用原材料的哪一比例将取决于总目标、来自这些统计极限的实际催化剂偏差以及如何处置副产物。

为此，起始羧酸的优选比例一般在 5:1 ~ 1:1 范围内，以重要性较小的材料居多。为了优化恢复而不会同时产生大量副产物，更优选的范围是 3:1 ~ 1:1。起始羧酸最优选的范围是 2:1 ~ 1:1。在最后一情况下，对非对称酮的选择性良好而不会产生不可接受的大量副产物。

可以把羧酸与至多 50 wt% 的水一起喂进反应器。水可通过防止在催

化剂上形成焦炭而延长催化剂的寿命。

当催化剂的活性和/选择性因焦化而减小时,可用含 0.1~100%氧的气体在合适的温度下使已促进氧化铝-二氧化钛再生不同的时间,关键是尾气内存在多少二氧化碳和一氧化碳。优选的范围是 1~20%氧,更优选的范围是 3~10%氧。任何惰性稀释剂都是可接受的,包括氮气、氦气、氩气、氖气和水在内。可以用二氧化碳作为氧化剂同时监控尾气内存在的一氧化碳量。在这种情况下,二氧化碳同时起惰性稀释剂和氧源的作用。它还可以用任何其它稀释剂进行稀释。但用二氧化碳一般要求较高的再生温度。

再生温度一般落在 300~700℃ 范围内。更优选,它们存在于 350~600℃ 范围内。最优选的催化剂再生温度是 400~500℃。这些正巧类似于酮基化反应发生的温度,即使不存在再生氧化剂。以每小时喂入的再生气体是 10 倍于催化剂体积的喂入速率,在最优选的再生温度下,把碳的氧化物减少到其最大量的 1%所需要的时间一般是 0.5~8 h。

这种处理可除去催化剂表面上最多达几 wt%的碳。它也复原了基本完全的催化剂活性。由于氧化铝-二氧化钛材料的固有强度和这种处理发生在中等温度下的事实,催化剂的完整性不受影响。

在再生过程中所用的合适惰性剂包括水、氮气、二氧化碳、氦气、氩气和氖气。最优选的试剂是水和氮气,仅仅因为它们最易获得和最便宜。

如本文所用,不定冠词“一”是指 1 或不止 1。

除非另有说明,本说明书和权利要求中表示组分量、如分子量之类的性能、反应条件等等的所有数字,都应理解为在所有情况下都修饰有“约”字。因此,除非有相反说明,以下叙述和所附权利要求中所提到的数字参数都是近似值,它们可随用本发明所追求获得的期望性能而变。最起码,每个数字参数都应至少理解为基于所报告的有效数字的数值并应用了常规的四舍五入法。此外,本公开和权利要求中所述的范围意在包括特定的整个范围而不仅是端点。例如,所述 0~10 的范围意在公开 0~10 之间的所有整数,例如,1、2、3、4 等,0~10 之间的所有分数,如 1.5、2.3、4.57、6.1113 等,以及端点 0 和 10。

尽管描述本发明的数字范围和参数都是近似值,但在具体实施例中所列出的数值都报告得尽可能精确。但是任何数值都固有地含有它们各

自试验测量中所存在的标准偏差所必然带来的误差。

本发明还要用下列实施例作进一步说明和描述。

### 实施例

活性催化剂材料，即二氧化钛和氧化铝，获自商品源。分析用配置有直径为 0.53 mm 的 30 m Quadrex 007 CW(聚乙二醇(carbowax))毛细管柱和热导率检测器的 Varian 6890+气相色谱仪完成。

产率定义为所得产物的摩尔数与原材料的摩尔数之比。转化率定义为已反应原材料的摩尔数与原材料的摩尔数之比。选择性定义为所得产物的摩尔数与已反应原材料的摩尔数之比。

#### 实施例 1

把 100 g 含 40 wt%二氧化钛和 60 wt%氧化铝的催化剂材料在 60℃真空下浸在 100 ml 10%KOH 水溶液中 24 h。排去 KOH 溶液。用 100 ml 去离子水清洗催化剂 3 次，并在 130℃干燥 4 h。

把 70 ml 所得催化剂放进直径为 1 英寸的不锈钢反应器。催化床的底部和顶部各填装 10 ml 玻璃珠。在电炉内加热该反应器。把含 10 wt% 水且乙酸和异丁酸的摩尔比为 1.6:1 的混合物，以 70 ml/h 的速率，从反应器顶部经由预热到 170℃的管道引至反应器底部。每 1~2 h，在冷却到 0℃的冷凝器内收集产物，称重，并用 GC 进行分析。结果概括在下表 1 内。

表1. 用KOH处理过的二氧化钛-氧化铝催化剂在乙酸与异丁酸的摩尔比为1.6下制造的MIPK。

| 温度<br>(°C) | 基于异丁酸 (%) |            |             |            | 基于乙酸 (%)    |       |            |             | 质量<br>平衡<br>(%) | 气相色谱计量<br>(%) |      |
|------------|-----------|------------|-------------|------------|-------------|-------|------------|-------------|-----------------|---------------|------|
|            | 转化率       | MIPK<br>产率 | MIPK<br>选择性 | DIPK<br>产率 | DIPK<br>选择性 | 转化率   | MIPK<br>产率 | MIPK<br>选择性 |                 | 有机相           | 含水相  |
| 450        | 83.0      | 67.8       | 80.8        | 12.2       | 14.5        | 99.6  | 42.3       | 42.5        | 97.1            | 98.8          | 99.1 |
| 475        | 93.0      | 66.6       | 71.3        | 16.3       | 17.5        | 100.0 | 41.6       | 41.6        | 92.6            | 97.1          | 99.3 |
| 475        | 92.5      | 65.3       | 70.6        | 15.5       | 16.8        | 100.0 | 40.8       | 40.8        | 91.1            | 97.1          | 99.2 |
| 475        | 91.2      | 69.8       | 76.6        | 16.5       | 18.2        | 100.0 | 43.6       | 43.6        | 97.4            | 97.9          | 99.1 |
| 500        | 99.5      | 64.7       | 65.0        | 18.5       | 18.6        | 100.0 | 40.4       | 40.4        | 90.5            | 94.9          | 99.6 |

### 实施例 2(对比)

重复实施例 1，但催化剂含 100%二氧化钛。在该实施例中，空时速率为  $1.0 \text{ h}^{-1}$ 。结果概括在下表 2 内。

表2. 用KOH处理过的二氧化钛催化剂在乙酸与异丁酸的摩尔比为1.6下制造的MIPK。

| 温度<br>(°C) | 基于异丁酸 (%) |            |             |            | 基于乙酸 (%)    |      |            |             | 质量<br>平衡<br>(%) | 气相色谱计量<br>(%) |           |       |
|------------|-----------|------------|-------------|------------|-------------|------|------------|-------------|-----------------|---------------|-----------|-------|
|            | 转化率       | MIPK<br>产率 | MIPK<br>选择性 | DIPK<br>产率 | DIPK<br>选择性 | 转化率  | MIPK<br>产率 | MIPK<br>选择性 |                 | 丙酮<br>产率      | 丙酮<br>选择性 | 有机相   |
| 475        | 96.8      | 60.0       | 61.8        | 14.8       | 34.8        | 99.6 | 37.5       | 37.6        | 12.8            | 31.7          | 94.2      | 100.0 |
| 475        | 94.4      | 67.2       | 70.9        | 13.2       | 29.7        | 99.4 | 42.0       | 42.2        | 15.7            | 46.6          | 97.4      | 99.9  |
| 475        | 93.4      | 65.4       | 69.7        | 12.0       | 28.5        | 99.3 | 40.9       | 41.2        | 15.1            | 40.7          | 97.1      | 100.0 |
| 475        | 98.7      | 63.8       | 64.5        | 18.8       | 40.6        | 99.6 | 39.8       | 40.0        | 12.2            | 32.4          | 95.8      | 99.6  |

如从以上表 1 和表 2 可见, 当催化剂由 60 wt%氧化铝和 40 wt%锐钛矿形式的二氧化钛组成时, 催化剂的寿命比锐钛矿形式的纯二氧化钛增加了差不多 2 倍。MIPK 的产率并未减少(在有些情况下, 甚至略有所增)。两种催化剂都按 U.S. 专利 4,950,763 中的相同方法用第 1 族金属的氢氧化物处理过。因此, 催化剂的改进必然归因于氧化铝的存在。

由于氧化铝比氧化钛便宜, 所以可获得既便宜寿命又更长的催化剂。

本发明已特地参考其优选实施方案作了详述, 但应理解, 可以在本发明的精神和范围内作变更和修改。