

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C07C 49/203

C07C 49/603

C07C 45/72

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97103407.9

[45]授权公告日 2001年5月2日

[11]授权公告号 CN 1065232C

[22]申请日 1997.2.28 [24]颁证日 2001.1.13

[21]申请号 97103407.9

[30]优先权

[32]1996.2.29 [33]FR [31]9602550

[73]专利权人 埃尔夫阿托化学有限公司

地址 法国上塞纳省

[72]发明人 里米·泰瑟 雅克斯·克文纳尔

[56]参考文献

EP - A - 0095783 1983.12.7 C07C49/203

EP - A - 0640387 1995.3.1 C07C49/203

US5254743 1993.10.19 C07C49/603

WO - A - 9012645 1990.11.1 C07C49/603

WO - A - 9200266 1992.1.9 C07C49/603

审查员 刘广新

[74]专利代理机构 柳沈知识产权律师事务所

代理人 巫肖南

权利要求书1页 说明书7页 附图页数0页

[54]发明名称 制备异佛尔酮(3,5,5-三甲基-2-环己烯-1-酮)的方法

[57]摘要

本发明涉及一种由丙酮制备异佛尔酮的方法,其特点是操作在:(i)在液相,在分子式为 $Mg_{1-x}Al_xO_{1+x}$ 的镁铝双氧化物存在条件下进行;或(ii)气相或液相,在通式 I 的催化剂存在条件下进行。

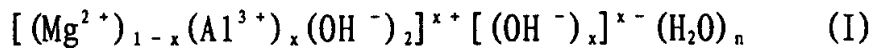
$[(Mg^{2+})_{1-x}(Al^{3+})_x(OH^-)_2]^{x+} [(OH^-)_x]^{x-} (H_2O)_n$ $0.20 \leq x \leq 0.33, n < 1$

ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

- 1、由丙酮制备异佛尔酮的方法，其特征在于：(i)操作在液相，在分子式为 $Mg_{1-x}Al_xO_{1+x}$ 的镁铝双氧化物存在下进行；或(ii)操作在气相或液相
- 5 在通式(I)



$$0.20 \leq x \leq 0.33, \quad n < 1$$

的催化剂存在下进行。

- 2、按权利要求1的方法，其特征在于n值是0.5~0.75。
- 10 3、按权利要求1或2的方法，其特征在于n值等于0.81-x。
- 4、按照权利要求1或2的方法，其特征在于在液相下，温度100℃~250℃进行操作。
- 5、按照权利要求3的方法，其特征在于在液相下，温度100℃~250℃进行操作。
- 15 6、按照权利要求4的方法，其特征在于在110℃~220℃条件下进行操作。
- 7、按照权利要求5的方法，其特征在于在110℃~220℃条件下进行操作。

说明书

制备异佛尔酮(3,5,5-三甲基-2-环己烯-1-酮)的方法

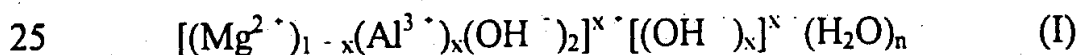
5

本发明涉及一种由丙酮制备异佛尔酮的新方法。

异佛尔酮工业上用作一种溶剂，它也是一种重要的合成中间体，尤其是用于制备3,5-二甲苯酚。丙酮自动缩合(autocondensation)生成异佛尔酮可在液相或气相下进行。液相方法通常利用氢氧化钾或氢氧化钠的稀溶液作为
10 催化剂(GB 1528129, BE 611719, US 2399976, FR/506158)。然而，这种方法有许多缺点。这类催化剂选择性不好。在异佛尔酮沉淀和分离后，只有一部分催化剂可再回收利用，其它未回收的部分，用硫酸中和，然后生成盐，盐的除去，对环境很必要，但费用很大。

此外，气相丙酮的自动缩合在高温下，一般温度高于200℃，并且在碱性
15 催化剂，如氧化镁或氧化铝及镁和铝混合氧化物(EP 640387, US 4970191)存在的条件下进行(K. V. Ramanamurthy 等人, Proc. 8th Nat. Symp. Catal.(第8届国际催化剂研讨会论文集), Sindri, 印度, 2月, 12-14, 1987, P. 649)。气相反应的缺点很多。所以，这种催化剂的制备重复性差，而且为了防止扩散现象，它们的制备是非常不容易的(US 5 153 166)。另外，由于表面
20 附着焦炭，这些催化剂寿命被降低，而且伴随着大量的不可再循环的副产品。

现已发现从丙酮制备异佛尔酮的新方法。这种方法的优点是能利用液相反应的现有设备而不存在上述缺点。这种方法的特征是：操作是在液相，在分子式为 $Mg_{1-x}Al_xO_{1-x}$ 的镁铝双氧化物(magnesium aluminium double oxide)存在下进行，或者在气相或液相在分子式为：



其中 $0.20 \leq x \leq 0.33$, $n < 1$

的催化剂存在下进行。

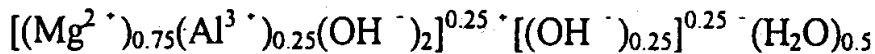
镁铝双氧化物 $Mg_{1-x}Al_xO_{1-x}$ 的 x 值范围是 0.2 - 0.33，它可以是商品，或者是通过无机化学家所知道的一般方法，例如，通过在低于 800℃ 的温
30 度下煅烧水滑石得到的物质。利用商用双氧化物是有利的，优选来自日本公司 Kyowa, KW 2000，其 x 值接近 0.3。

通式(I)的催化剂具有与水滑石结构相似的层状结构。

象天然水滑石一样,这种催化剂组成为分子式为 $[Mg_{1-x}Al_x(OH)_2](0.2 < x < 0.33)$ 水镁石类型的带正电层,由 OH^- 羟基组成的中间层和水分子。

优选使用 n 值为 $0.5 \sim 0.75$ 的通式I的催化剂。

- 5 有利地是,选择 n 值等于或接近 $0.81 - x$ 的通式I的催化剂,用于由丙酮自动缩合生成异佛尔酮的反应,尤其是以下通式的meixnerite:



按照 G. Mascolo 和 O. Marino 在矿物学杂志(mineralogical magazine) (1980年三月,43卷,619页)上描述的方法,能制备出通式I的催化剂。

- 10 这种制备方法包括:在密闭的特氟隆容器中,用蒸馏水悬浮氧化铝凝胶和氧化镁(通过在 $650^\circ C$ 煅烧碱性碳酸镁得到),同时搅拌,保持 $80 \pm 1^\circ C$ 一个星期,然后,在没有 CO_2 条件下,过滤悬浮物;最后,把固体集中,用硅胶干燥。

- 15 这种催化剂也可通过不存在 CO_2 条件下,对镁铝双氧化物进行水合来制备。在液相或气相下,利用水进行水合作用。这种混合双氧化物或者是商品,或者是通过煅烧水滑石(x 值为 $0.2 \sim 0.33$)制备的产品。

经过任一种上述方法水合阶段之后,或是通过低于 $60^\circ C$ 减压蒸发,或是利用水可混溶性溶剂,如丙酮漂洗,来干燥固体。

- 20 为制备通式(I)的催化剂,有利的是选择商用双氧化物,优选和上面提到的相同。

大多情况下,双氧化物在液相水合,接着将得到的固体用与水混溶的溶剂进一步漂洗,优选用丙酮来漂洗。

尽管通式(I)的催化剂可以用于气相丙酮自动缩合生成异佛尔酮的反应中,但优选用于液相的反应。

- 25 按本发明从丙酮制备异佛尔酮的方法,可以连续或不连续进行。工业上,优选连续操作。

当操作连接进行时,催化剂或者放于液相丙酮流经的固定床中,或者放于搅拌床中与液相丙酮接触。

- 30 不管操作进行的方式(连续或不连续),必须保持足够的压力以使在自动缩合温度下,丙酮保持在液相。一般反应温度大约在 $100^\circ C \sim 250^\circ C$,大多情况下,温度大约为 $110^\circ C \sim 220^\circ C$ 。

在非连续的操作中，反应时间为30分钟到8小时，优选为1~4小时。然而，反应时间超过8小时，不会偏离本发明的范围。

反应最后，通过常规方法(蒸馏，沉淀)，将异佛尔酮与副产品分离。副产品(主要包括：莱基化氧(mesityl oxide)，双丙酮醇，和C₁₂及C₁₅化合物)可回收而利用。

下面这些实施例有助于更好地理解本发明。

(I) 实验部分

1) 制备催化剂

将有下列特性的混合的双氧化物 KW 2000 在液相与水进行水合：

10 化学式：4.5 MgO:Al₂O₃(x = 0.3077)

表观密度：44 ml/10 g

外观：无味白色细粉末

比表面积 BET 值：172 m²/g

平均粒子大小 70 μ m

15 吸收性：100 份 KW 2000 最多吸收 70 ~ 80 份水

向 200 ml 已脱碳酸的水(离子交换和煮沸的水)中加入 6 g KW 2000，边搅拌。混合物经三个小时搅拌，然后分离出固体。接着在没有 CO₂ 的存放前，用丙酮漂洗分离出的固体数次。最后得到了通式(I)(x 值为 0.3077)的固体 9 g，它具有水滑石或 meixnerite 型的晶体结构。

20 2) 催化剂测试

一般程序

在室温条件下，将大约 50 ~ 200 g 丙酮和大约 1 ~ 10 g 定量的固体催化剂放入搅拌的、恒温的 0.5 升高压釜中。接着，关闭高压釜，用氮气排气，任意地，利用压力高达约 20 巴的氮气。开始搅拌达到速度大约为每分钟 500 ~ 25 1500 转。接着加热混合物 30 分钟至 2 小时至温度 110 ~ 220 °C。接着保温 1 ~ 4 小时。反应最后，用循环水，快速冷却高压釜 5 ~ 10 分钟。冷却后，打开高压釜，仅通过过滤或沉淀，将催化剂从最终的溶液中分离。包含有丙酮，双丙酮醇，莱基化氧，异佛尔酮和 C₁₂ 及 C₁₅ 化合物的最终溶液，用气相色谱法作进一步分析。

30 色谱条件

装配了长 30 m 直径 0.53 mm HP1 色谱柱的惠普 5710 色谱仪。注射温度

150 °C, FID 检测器温度为 200 °C. 烘箱设置保持温度为 60 °C 6 分钟, 接着以每分钟 8 °C 的加热速度升温直到升至 250 °C.

通过下面公式定义丙酮的转化率.

$$100 \times \frac{[(\text{丙酮的摩尔数})_0 - (\text{丙酮的摩尔数})_f]}{(\text{丙酮的摩尔数})_0}$$

5

(丙酮的摩尔数)₀ = 加入反应器中的丙酮的摩尔数

(丙酮的摩尔数)_f = 反应后剩余的丙酮摩尔数.

由下面公式定义异佛尔酮的选择性:

$$300 \times \frac{(\text{异佛尔酮的摩尔数})_f}{(\text{丙酮的摩尔数})_0 - (\text{丙酮的摩尔数})_f}$$

10

(异佛尔酮摩尔数)_f = 反应后生成的异佛尔酮的摩尔数.

3) 实施例

15

实施例 1

在室温下, 将 3 g KW 2000 和 100 g 丙酮放入搅拌的恒温的 0.5 升高压釜中. 关闭高压釜, 接着以氮气排气, 并开始搅拌. 然后在搅拌速度为每分钟 1000 转的条件下, 将混合物加热 1 小时达到温度 150 °C. 搅拌的混合物在 150 °C 下保温 1 小时, 并且反应的混合物压力大约在 10 巴. 经过 150 °C 1 个小时反应, 用循环水冷却高压釜 5 分钟. 接着, 将冷却的高压釜打开, 只通过过滤将催化剂从最终的混合物中分离. 利用气相色谱测定最终的溶液的组成.

20

最终混合物的组成是: (以质量百分比计)

丙酮 75

25

莱基化氧 9

双丙酮醇 3

异佛尔酮 7.3

C₁₂ 化合物 1

C₁₅ 化合物 0.8

30

未鉴定化合物及水 3.9

这对应丙酮的转化率为 25 %, 异佛尔酮选择性为 37 %. C₁₂, 莱基化

氧, 双丙酮醇及异佛尔酮的总选择性是 97 %.

实施例 2

操作如实施例 1, 不同的是, 加入 6 g KW 2000 而不是加 3 g KW 2000. 经过 1 个小时的反应, 最终混合物的组成列于表 1 中.

5 所得结果: 丙酮转化率 30 %, 异佛尔酮选择性为 45 %.

实施例 3

除了高压釜温度保持 180 °C 1 个小时, 以及反应的混合物压力为 18 巴外, 操作过程与实施例 1 相同. 经过 180 °C 1 个小时的反应, 最终混合物的组成列于表 1 中.

10 得到结果: 丙酮转化率 35.5 %, 异佛尔酮的选择性为 47 %.

实施例 4

除了加入 102 g 丙酮(而不是 100 g)且高压釜温度保持 200 °C(而不是 150 °C)外, 操作过程与实施例 1 相同. 反应的混合物的压力是 25 巴.

15 最后的组成列于表 1 中, 对应的丙酮转化率为 37 %, 异佛尔酮选择性为 48 %.

实施例 5

除了加入已在相同实验条件下使用过的催化剂外, 操作过程与实施例 3 相同.

最终溶液组成列于表 1.

20 得到结果: 丙酮转化率 32 %, 异佛尔酮的选择性为 45 %.

实施例 6

除了加入 3 g 按 I.1) 叙述方法水合及漂洗的催化剂, 来代替 KW 2000 催化剂外, 操作过程与实施例 4 相同. 加入 105 g 丙酮, 而不是 102 g.

最终溶液组成列于表 1 中.

25 得到结果: 丙酮转化率 38 %, 异佛尔酮的选择性为 51 %.

实施例 7

除了温度保持 120 °C 4 个小时, 而不是 200 °C 1 个小时外, 操作过程与实施例 6 相同. 向反应器中加入 104 g 丙酮而不是 105 g. 最终溶液组成列于表 1 中.

30 得到结果: 丙酮转化率为 25 %, 异佛尔酮的选择性为 24 %.

实施例 8

除了高压釜温度保持 150 °C 而不是 120 °C, 且加入 103 g 丙酮而不是 104 g 外, 操作过程与实施例 7 相同.

最终溶液组成列于表 1 中.

得到结果: 丙酮转化率为 31 %, 异佛尔酮的选择性为 45 %.

5

实施例 9(对比)

除了加入 106 g 丙酮而不是 100 g, 及向高压釜中加入 10 g 水外, 操作过程与实施例 3 相同.

最终溶液组成列于表 1 中.

得到结果: 丙酮转化率为 11 %, 异佛尔酮的选择性为 45 %.

10

实施例 10

除了加入按 I.1 中所述方法水合及漂洗的催化剂代替 KW 2000 外, 操作过程与实施例 1 相同. 在 150 °C 下经过 1 个小时反应, 得到结果: 丙酮转化率 27 %, 异佛尔酮的选择性为 48 %.

在相同实验条件下, 双氧化物选择性低于通式 I 的经水合的催化剂.

表 1

实施例	最终产物, 质量%							未知化合物 + 水
	丙酮	菜基化氧	双丙酮醇	异佛尔酮	化合物			
					C ₁₂	C ₁₅		
1.	75	9	3	7.3	1	0.8	3.9	
2	70	8	3.3	10.8	1.6	1.3	5	
3	64.5	8.2	3.2	13.2	1.7	3	6.2	
4	63	8	4	14	1.5	3	6.5	
5	68	8	3.7	11.5	1.7	1.6	5.5	
6	61	8	3	14.8	2.4	3.7	7.1	
7	75	12.7	4	4.5	0.4	0.2	3.2	
8	69	8.2	3	12	1.1	1.3	5.4	
9	89	4.3	2.8	1.2	0.5	0.5	1.7	