

异丙醇还原法制备甲基异丁基酮的研究

徐 林^{a,b,c} 王 芳^d 黄杰军^b 徐 清^{b,c}
俞 磊^{*,a,b,c} 范以宁^{*,a}

(^a 南京大学化学化工学院 南京 210093)

(^b 江苏扬农化工集团有限公司 扬州 225009)

(^c 扬州大学化学化工学院 扬州 225002)

(^d 扬州工业职业技术学院 扬州 225127)

摘要 目前,国内丙酮产能过剩.将丙酮转化为市场需求较大的高附加值产品,具有实际的应用价值.甲基异丁基酮(MIBK)是重要的工业中间体,有广泛的用途和广阔的市场.因此,利用丙酮为原料合成甲基异丁基酮,有巨大的工业应用前景.报道了以丙酮为原料,通过缩合、还原等步骤合成 MIBK 的简便方法.与传统方法不同之处在于,该方法中还原丙酮缩合产物异丙叉丙酮(MO)时,并不使用较危险的氢气,而使用异丙醇作还原剂.还原剂氧化后产生的副产物丙酮可重新回收利用.通过反应条件的优化,可将 MO 转化率提高到 95.8%,MIBK 选择性达 98.8%.反应还可以通过一锅两步法进行.

关键词 丙酮;异丙叉丙酮;催化;还原;甲基异丁基酮.

Investigation on Preparation of Methyl Isobutyl Ketone through the Reduction by Isopropanol

Xu, Lin^{a,b,c} Wang, Fang^d Huang, Jiejun^b Xu, Qing^c Yu, Lei^{*,a,b,c} Fan, Yining^{*,a}

(^a School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

(^b Jiangsu Yangnong Chemical Group Co. Ltd., Yangzhou 225009)

(^c School of Chemistry and Chemical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225002)

(^d Yangzhou Polytechnic Institute, Yangzhou 225127)

Abstract The production capacity of acetone is excess in China at present. Conversion of acetone into high-value products with huge market demands is of practical value. Methyl isobutyl ketone (MIBK) is an important industrial intermediate with very broad applications and large market requirement. Thus, there are tremendous prospects for industrial applications for the synthesis of MIBK from acetone. This article reports a convenient access to MIBK from acetone through condensation and reduction procedures. Compared with conventional procedures, the method employed isopropanol as an alternative reductant to the dangerous H₂ to reduce mesityl oxide (MO) into MIBK. The by-product from the reductant isopropanol was acetone and could be reused as the starting material to produce MO. After conditional optimizations, the MO conversion rate was enhanced to 95.8%, while the selectivity of MIBK was 98.8%. The two steps of reaction could be performed in one-pot.

Keywords Acetone; mesityl oxide (MO); catalysis; reduction; methyl isobutyl ketone (MIBK).

丙酮是一种简单、易得的化工原料,是异丙苯氧化裂解法生产苯酚的副产物.目前,使用异丙苯氧化裂解

法每生产 1 吨苯酚就会同时产生 0.62 吨丙酮^[1].由于苯酚的市场需求远超过丙酮,目前,丙酮产能过剩.因此,

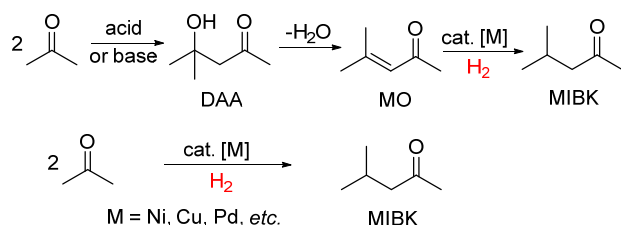
* E-mail: yulei@yzu.edu.cn; ynfan@nju.edu.cn

Received March 28, 2016; revised April 20, 2016; published online May 17, 2016.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21202141), the Zhejiang Natural Science Foundation for Distinguished Young Scholars (No. LR14B020002), the Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions, the Key Science & Technology Specific Projects of Yangzhou (No. YZ20122029), and the High Level Talent Support Project of Yangzhou University.

国家自然科学基金(No. 21202141)、浙江省自然科学基金(No. LR14B020002)、江苏省高校优势学科项目、扬州市自然科学基金重大科技专项(No. YZ20122029)、扬州大学高端人才支持计划资助项目.

将丙酮转化为有较好市场需求的高附加值产品, 有重要的工业应用价值. 甲基异丁基酮(MIBK)是一种重要的化工产品, 主要用于汽车、航空航天、家居装修等方面的高档涂料溶剂, 用于合成飞机以及汽车轮胎的橡胶防老剂 4020、润滑油脱蜡剂、有机合成萃取剂和稀释剂以及表面活性剂等^[2]. MIBK 可由丙酮为原料来合成. 其工艺主要分为多步合成工艺和一步合成工艺. 在多步合成工艺中, 丙酮在酸或碱的催化下, 首先生成二丙酮醇(DAA). DAA 在酸催化下脱水可生成异丙叉丙酮(MO). 最后, MO 在液相或气相通过催化加氢(常用镍、铜、钯等金属催化剂), 生成 MIBK (Scheme 1)^[3]. 而在一步合成工艺中, 丙酮在氢气氛围里缩合, 并在催化剂催化下加氢还原为 MIBK (Scheme 1)^[4]. 上述两种合成工艺都使用氢气. 而氢气是一种高危险气体, 具有很强的易燃易爆性, 不仅不适合长距离运输, 在加氢还原反应过程中也比较危险, 易发生安全事故.



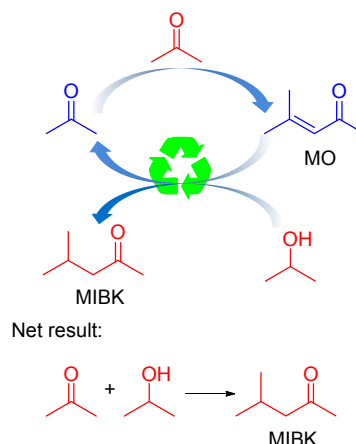
图式 1 由丙酮合成 MIBK 的两种合成工艺

Scheme 1 Two synthetic procedures of MIBK from acetone

我们团队长期从事有工业应用前景的绿色、安全合成方法的研究^[5]. 最近, 开始研究过剩丙酮资源消化的课题^[6]. 受一系列“借氢”反应^[7]的启发, 我们想通过丙酮与异丙醇的催化借氢反应直接合成 MIBK. 虽然这方面努力暂时未能取得成功, 但却发现, 丙酮缩合产物 MO 可在 Pt/C 催化下被异丙醇还原为 MIBK. 该反应中, 还原剂异丙醇产生的副产物丙酮, 可作为合成 MO 的原料重新加以利用, 因此, 从整体上考虑, 该方法无废弃物产生(Scheme 2). 值得一提的是, 目前异丙醇与丙酮价格相差不大^[8]. 因此, 考虑到副产物丙酮能充分回收, 使用异丙醇作还原剂在成本上可行. 该方法有潜在的工业应用前景.

1 结果与讨论

由于前阶段已开发出丙酮缩合制备 MO 的可靠方法^[6], 首先研究 MO 与异丙醇的氧化还原反应制备 MIBK. 在初始的实验中, 使用工业级纯度的 MO(含 96% MO 和 3% 4-甲基-4-戊烯-2-酮)和异丙醇的反应作模型反应进行反应条件的筛选. 主要考察催化剂的种类、催化剂用量、反应物用量对模型反应的影响, 实验结果见表 1.

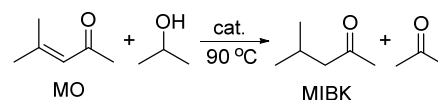


图式 2 异丙醇还原法路线示意图

Scheme 2 Synthetic procedures of MIBK through isopropanol reduction method

表 1 异丙醇还原法制备 MIBK 反应的条件优化^a

Table 1 Condition optimization for the preparation of MIBK through isopropanol reduction method

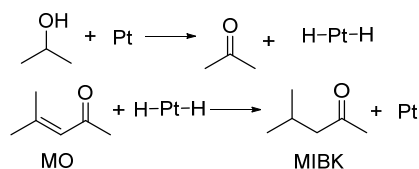


Entry	Catalyst (mol%)	IPA ^b /equiv.	Time/h	X ^c /%	S _{MIBK} ^d /%
1	Cu (2.5)	1.2	7	0	0
2	CuCl (2.5)	1.2	7	0	0
3	CuI (2.5)	1.2	7	0	0
4	CuO (2.5)	1.2	7	0	0
5	Zn (2.5)	1.2	7	0	0
6	ZnCl ₂ (2.5)	1.2	7	0	0
7	ZnO (2.5)	1.2	7	0	0
8	Al (2.5)	1.2	7	0	0
9	AlCl ₃ (2.5)	1.2	7	0	0
10	Al ₂ O ₃ (2.5)	1.2	7	0	0
11	Pd/C (2.5)	1.2	7	0	0
12	RuCl ₃ (3.0)	1.2	7	0	0
13	Pt/C (0.35)	1.2	7	24.6	40.9
14	Pt/C (1.05)	1.2	7	64.9	68.4
15	Pt/C (1.05)	1.2	14	69.2	80.2
16	Pt/C (1.05)	2.4	14	95.8	98.8

^a A mixture of MO (10 mmol), IPA and catalyst in toluene (10 mL) was stirred at 90 °C; ^b Isopropanol dosage based on MO molar amount; ^c Conversion rate of MO; ^d Selectivity of MIBK detected by GC.

首先考察了一些过渡金属及其盐、贵金属催化剂对模板反应的催化效果. 结果显示, 过渡金属 Cu、Zn、Al 及它们的氯化盐、氧化物均不能催化 MO 还原生成 MIBK (Entries 1~10), 并且反应液中没有检测出丙酮. 而贵金属催化剂 Pd、Ru 对此反应亦无效(Entries 11~12). 当以 Pt/C 为催化剂时, MO 的转化率可达 24.6%, MIBK 的选择性为 40.9% (Entry 13). 通过进一步的条件优化(Entries 14~16), MO 的转化率可提高至 95.8%,

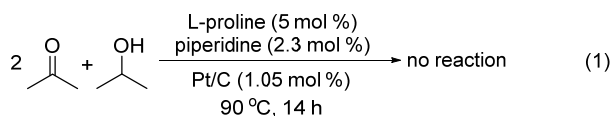
而 MIBK 选择性可达 98.8% (Entry 16). 值得一提的是, 该反应放大到 1 mol MO (98 g) 规模后, 结果更佳, 其中 MO 转化率可进一步提高到 98.9%, 而 MIBK 的选择性仍保持 98.5%. 充分说明了该方法在实用时的可靠性. 反应后体系中检测到丙酮, 但却无甲基异丁基醇 (MIBC) 生成, 说明 Pt/C 催化剂能够将异丙醇中的氢提出, 选择性地还原 MO 上的碳碳双键, 而不是碳氧双键 (Scheme 3).



图式 3 反应机理

Scheme 3 Reaction mechanisms

在我们之前所报道的工作中, 使用 *L*-脯氨酸 (*L*-proline) 作催化剂, 哌啶作助催化剂, 可催化丙酮缩合, 制备异丙叉丙酮^[6]. 我们尝试将上述实验与前期报道的工作结合, 研究由丙酮、异丙醇在 *L*-脯氨酸 (*L*-proline) 或高分子负载 *L*-脯氨酸 (PNLD)、哌啶以及 Pt/C 双催化剂系统共同催化下, 合成 MIBK. 然而不幸地是, 反应并不能发生. 反应液中不但检测不到 MIBK, 亦无 MO 生成 (Eq. 1).



为了查明反应不能发生的原因, 设计了一系列控制实验, 研究异丙醇还原 MO 制备 MIBK 的反应与含氮添加物的关系. 如表 2 所示, 添加含氮添加物如 *L*-脯氨酸或哌啶后, 反应明显被阻滞 (Entries 2~3 vs Entry 1). 进一步的研究表明, 含氮化合物上活性氢越多, 对反应催化剂破坏效果越明显 (Entries 5~6 vs Entries 2~3 vs Entry 4). 因此, 很明显, 一步法由丙酮与异丙醇直接反应制备 MIBK 的尝试之所以不能成功, 是因为丙酮缩合步骤所使用的含氮催化剂对后续还原反应催化剂 Pt/C 的毒害所致.

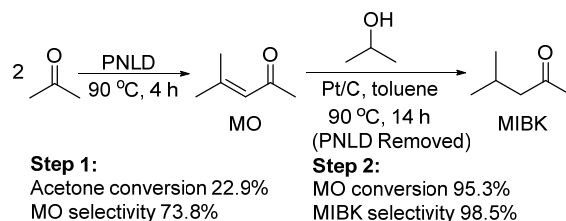
幸运地是, 我们之前的工作亦开发了高聚物固载脯氨酸催化剂 (PNLD), 该催化剂可在丙酮缩合反应后通过简单的过滤移除并回收^[6]. 移除催化剂后的反应清液不经过提纯, 可直接投入到下一步 Pt/C 催化的还原反应. 实验结果表明, 这种两步一锅法操作简便, 效果较好. 其中, 第一步反应丙酮转化率 22.9%, MO 选择性 73.8%, 而第二步反应 MO 转化率可高达 95.3%, MIBK 选择性可达 98.5% (Scheme 4).

表 2 含氮化合物对 Pt/C 活性的影响的研究^a

Table 2 Investigations on effects of nitrogen containing compounds with Pt/C activity

Entry	Additive	X ^b /%
1	—	95.8
2	<i>L</i> -Proline	5.89
3	Piperidine	8.36
4	PhN(Me) ₂	13.47
5	NH ₃ ·H ₂ O (15 wt%)	<5
6	NH ₄ Cl	<5

^a A mixture of MO (10 mmol), IPA (24 mmol), Pt/C (1.05 mol%) and additive (5 mol%) was heated in toluene (10 mL) at 90 °C for 14 h; ^b Conversion rate of MO determined by GC.



图式 4 一锅两步法合成 MIBK

Scheme 4 One pot and two steps method for the synthesis of MIBK

2 结论

以 Pt/C 作催化剂, 异丙醇作还原剂, 可以还原 MO 合成 MIBK. 与传统方法相比, 该方法避免使用氢气, 从而更加安全与方便. 在该反应中, 还原剂异丙醇所产生的副产物丙酮, 是合成 MO 的原料, 可以回收利用, 这一合成路线整体上并未产生废弃物. 从总体上看, 该反应的净结果与由丙酮与异丙醇直接反应一致. 由于丙酮与异丙醇目前价格接近, 因此, 该方法成本并不比传统丙酮缩合再加氢的方法有所提高, 具有潜在的工业应用价值. 利用丙酮与异丙醇直接反应合成 MIBK 的尝试并没有成功, 但是, 利用我们之前所开发出的固载脯氨酸催化剂 PNLD 催化丙酮缩合反应, 可在反应结束后方便地移除催化剂, 从而不影响下一步还原反应, 成功实现了 MIBK 的一锅两步合成方法.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

气质联用仪: Thermo ISQ 型气质联用仪; 色谱条件为: Agilent DB-5 毛细管柱 (内径 0.25 mm, 柱长 30 m). 气相色谱仪: 产物定量分析所使用的仪器为 Agilent 7890 B 型气相色谱仪; 色谱条件为: FID 检测器, Agilent

DB-WAX 毛细管柱(膜厚 0.25 μm , 内径 0.32 mm, 柱长 30 m); 使用纯度为 99.99% 的氮气作为载气, 纯度为 99.96% 的氢气作为燃气, 空气作为助燃气, 且三种气体的流速分别为 30、30 和 350 mL/min; 柱温采用多段式程序升温: 初温 50 $^{\circ}\text{C}$ 保持 4 min, 以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率至 220 $^{\circ}\text{C}$ 保持 10 min; 进样器温度为 250 $^{\circ}\text{C}$, 检测器温度为 250 $^{\circ}\text{C}$, 柱温 90 $^{\circ}\text{C}$, 分流比 60:1, 柱压 47 kPa; 采用 NIST 色谱工作站处理数据。^[9]

除 Pt/C 为委托定制合成外, 其余药品和试剂均为市售, 未经进一步处理。

3.2 实验方法

催化剂筛选实验的典型步骤(部分投料量与反应时间可能有所不同, 以表 1 为准): 100 mL 耐压密封管中加入 0.98 g 异丙叉丙酮(10 mmol)、0.72 g 异丙醇(12 mmol, 1.2 equiv.)、催化剂(0.25 mmol, 2.5 mol%)、10 mL 甲苯(溶剂), 氮气置换, 密封反应, 控制反应温度 90 $^{\circ}\text{C}$, 反应时间 7 h。

放大反应(1 mol MO 规模): 1 L 高压釜中加入 98 g 异丙叉丙酮(1 mol)、144 g 异丙醇(2.4 mol, 2.4 equiv.)、150 g Pt/C (0.0105 mol, 1.05 mol%)、400 mL 甲苯(溶剂, 放大以后, 溶剂的量可以缩小), 氮气置换, 封釜反应, 控制反应温度 90 $^{\circ}\text{C}$, 反应时间 14 h。异丙叉丙酮转化率 98.9%, MIBK 选择性 98.5%

一步反应制备 MIBK 的实验步骤: 100 mL 耐压密封管中加入 0.58 g 丙酮(10 mmol)、1.44 g 异丙醇(24 mmol)、L-脯氨酸 0.5 mmol (5 mol %)、哌啶 0.23 mmol (2.3 mol %)、1.50 g Pt/C 催化剂(含 Pt 0.105 mmol, 1.05 mol%)以及 10 mL 甲苯, 氮气置换, 密封反应, 控制反应温度 90 $^{\circ}\text{C}$, 反应时间 7 h。

两步法制备 MIBK 实验过程: 100 mL 耐压密封管中加入 3.5 g 丙酮(60 mmol)、0.5 g PNL(固载量 25%, 1.10 mol%)、10 mL 甲苯(溶剂), 氮气置换, 密封反应, 控制反应温度 90 $^{\circ}\text{C}$, 反应时间 4 h。反应结束后, 倾泌反应液, 回收 PNL。

100 mL 耐压密封管中加入上步回收反应液(含 5.07 mmol MO)、0.73 g 异丙醇(12.17 mmol, 2.40 equiv.)、0.75 g Pt/C 催化剂(0.053 mmol, 1.05 mol%)以及 10 mL 甲苯(溶剂), 氮气置换, 密封反应, 控制反应温度 90 $^{\circ}\text{C}$, 反应时间 14 h。

辅助材料(Supporting Information) 丙酮、异丙醇、甲基异丁基酮以及异丙叉丙酮的内标曲线及其数据以及甲基异丁基酮的质谱图。这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载。

References

- [1] Bai, W.-B.; Yu, X.-H.; Ding, W.; Xing, R.-T.; Liu, Y. *Chem. Ent. Manage.* **2013**, (3), 84 (in Chinese). (白卫兵, 余咸旱, 丁伟, 杏若婷, 刘源, 化工管理, **2013**, (3), 84.)
- [2] Liang, C. *Techno-Economics Petrochem.* **2004**, 20, 35 (in Chinese). (梁诚, 石油化工技术经济, **2004**, 20, 35.)
- [3] (a) Nan, J.; Yu, H. B.; Zhang, J. C.; Zhang, Y. T. *CN 104355975*, **2015** [*Chem. Abstr.* **2015**, 162, 352865].
(b) Zhu, R.-H.; Lv, Z.-H.; Ai, F.-B.; Liu, X.-S.; Song, L.-Z.; Su, J. *CN 1080564*, **1994** [*Chem. Abstr.* **1995**, 122, 268628].
(c) Li, W.-H.; Hu, J.-X.; Ma, Y.-G.; Zhong, B. *CN 1385241*, **2002** [*Chem. Abstr.* **2003**, 140, 425230].
- [4] (a) Yang, S. M.; Wu, Y. M. *Appl. Catal. A: Gen.* **2000**, 192, 211.
(b) Unnikrishnan, R.; Narayanan S. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, 144, 173.
(c) Chen, Y. Z.; Liaw, B. J.; Tan, H. R.; Shen, K. L. *Appl. Catal. A: Gen.* **2001**, 205, 61.
(d) Diaz, Y.; Melo, L.; Mediavilla, M.; Albormoz, A.; Brito, J. L. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, 227, 7.
(e) Yang, P.-P.; Shang, Y.-C.; Wang, J.; Yu, J.-F.; Wu, T.-H. *React. Kinet. Catal. Lett.* **2007**, 91, 2, 391.
(f) Yang, P.-P.; Yu, J.-F.; Wang, Z.-L.; Xu, M.-P.; Liu, Q.-S.; Yang, X.-W.; Wu, T.-H. *Catal. Commun.* **2005**, 6, 107.
(g) Kozhevnikova, E. F.; Kozhevnikov, I. V. *J. Catal.* **2006**, 238, 286.
- [5] (a) Deng, S.-C.; Zhuang, K.; Xu, B.-L.; Ding, Y.-H.; Yu, L.; Fan, Y.-N. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, 6, 1772.
(b) Zhang, X.; Sun, J.-J.; Ding, Y.-H.; Yu, L. *Org. Lett.* **2015**, 17, 5840.
(c) Yu, L.; Huang, Y.-P.; Wei, Z.; Ding, Y.-H.; Su, C.-L.; Xu, Q. *J. Org. Chem.* **2015**, 80, 8677.
(d) Zhang, X.; Ye, J.-Q.; Yu, L.; Shi, X.-K.; Zhang, M.; Xu, Q.; Lautens, M. *Adv. Synth. Catal.* **2015**, 357, 955.
(e) Yu, L.; Li, H.-Y.; Zhang, X.; Ye, J.-Q.; Liu, J.-P.; Xu, Q.; Lautens, M. *Org. Lett.* **2014**, 16, 1346.
(f) Yu, L.; Wu, Y.-L.; Cao, H.-E.; Zhang, X.; Shi, X.-K.; Luan, J.; Chen, T.; Pan, Y.; Xu, Q. *Green Chem.* **2014**, 16, 287.
(g) Yu, L.; Wang, J.; Cao, H.-E.; Ding, K.-H.; Xu, Q. *Chin. J. Org. Chem.* **2014**, 34, 1986 (in Chinese) (俞磊, 王俊, 曹洪恩, 丁克鸿, 徐清, 有机化学, **2014**, 34, 1986.)
(h) Yu, L.; Wu, Y.-L.; Chen, T.; Pan, Y.; Xu, Q. *Org. Lett.* **2013**, 15, 144.
(i) Yu, L.; Wang, J.; Chen, T.; Ding, K.-H.; Pan, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, 33, 1096 (in Chinese) (俞磊, 王俊, 陈天, 丁克鸿, 潘毅, 有机化学, **2013**, 33, 1096.)
- [6] Xu, L.; Huang, J.-J.; Liu, Y.-B.; Wang, Y.-N.; Xu, B.-L.; Ding, K.-H.; Ding, Y.-H.; Xu, Q.; Yu, L.; Fan, Y.-N. *RSC Adv.* **2015**, 5, 42178.
- [7] (a) Watson, A. J. A.; Williams, J. M. J. *Science* **2010**, 329, 635.
(b) Nixon, T. D.; Whittlesey, M. K.; Williams, J. M. J. *Dalton Trans.* **2009**, 753.
(c) Dobereiner, G. E.; Crabtree, R. H. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 681.
(d) Guillena, G.; Ramón, D. J.; Yus, M. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 1611.
(e) Suzuki, T. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 1825.
(f) Bähn, S.; Imm, S.; Neubert, L.; Zhang, M.; Neumann, H.; Beller, M. *ChemCatChem* **2011**, 3, 1853.

(Li, L.; Lu, Z.)