



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106008184 B

(45)授权公告日 2018.04.20

(21)申请号 201610366587.7

(22)申请日 2016.05.30

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106008184 A

(43)申请公布日 2016.10.12

(73)专利权人 大庆高新利华环保科技有限公司

地址 163714 黑龙江省大庆市龙凤区兴化

街道黑龙江大庆市高新区兴化园区兴

庆路13号3#办公楼211室

专利权人 北京石油化工学院

(72)发明人 张谦温 张慧汝 孙锦昌 宋兆伟

杨大奎

(74)专利代理机构 北京至臻永信知识产权代理

有限公司 11568

代理人 王淼 王丹

(51)Int.Cl.

C07C 45/50(2006.01)

C07C 47/02(2006.01)

(56)对比文件

CN 104030900 A,2014.09.10,全文.

US 4528404 A,1985.07.09,全文.

CN 1041761 A,1990.05.02,全文.

CN 1678557 A,2005.10.05,全文.

于超英等.铑配合物催化丁烯氢甲酰化性能的研究.《分子催化》.2007,第21卷(第1期),第8-12页.

审查员 李成伟

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

异丁烯制备3-甲基丁醛的方法

(57)摘要

本发明公开了一种异丁烯制备3-甲基丁醛的方法。该方法是以异丁烯和合成气为原料,以乙酰丙酮三苯基膦羰基铑为催化剂,以三苯基膦为配体,以正癸烷为溶剂,进行氢甲酰化反应。本发明方法能使催化剂的性能得到更好的发挥,异丁烯的转化率高,异戊醛的选择性高,而且副反应少,产物中没有检测到特戊醛和异戊醇等副产物,同时简化产物的后续分离过程。

1. 一种异丁烯制备3-甲基丁醛的方法,是以异丁烯和合成气为原料,以乙酰丙酮三苯基膦羰基铑为催化剂,以三苯基膦为配体,以正癸烷为溶剂,进行氢甲酰化反应;所述异丁烯氢甲酰化反应的操作条件如下:反应温度为70~120℃,反应压力2.0~4.0MPa,催化剂浓度350~450 $\mu\text{g/g}$,膦铑摩尔比2.5~7.5,合成气中氢气与一氧化碳的摩尔比0.8~1.2,异丁烯的加入量为0.2~0.4g/(mL溶剂)。

2. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:所述异丁烯氢甲酰化反应的操作条件如下:反应温度为85~95℃,反应压力为3.5~4.0MPa,催化剂浓度350~450 $\mu\text{g/g}$,膦铑摩尔比2.5~7.5,合成气中氢气与一氧化碳的摩尔比0.8~1.2,异丁烯的加入量为0.2~0.4g/(mL溶剂)。

3. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:所述的异丁烯制备3-甲基丁醛的方法,使异丁烯的转化率达到44%以上,异戊醛的选择性为98.90%以上。

4. 按照权利要求1或2所述的方法,其特征在于:所述的异丁烯制备3-甲基丁醛的方法,使异丁烯的转化率达到62%以上,异戊醛的选择性为99.0%以上。

5. 按照权利要求1或2所述的方法,其特征在于:所述的异丁烯制备3-甲基丁醛的方法,使异丁烯的转化率为62%~70%,异戊醛的选择性为99.0%~99.5%。

异丁烯制备3-甲基丁醛的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种以异丁烯为起始原料制备3-甲基丁醛的方法。

技术背景

[0002] 3-甲基丁醛,又称为异戊醛,虽然具有令人恶心气味的无色液体,但是经稀释后具有水果的香气,是国家规定的可允许使用的食用香料,可用于配制各种水果型香精和烟草制香物质。同时,异戊醛广泛应用于制药行业,是很多药物生产的中间体,可用来生产维生素E和抗惊厥药物普瑞巴林。由异戊醛进一步加工所得的醇、酸、胺等衍生物是具有高附加值的精细化学品,可用于制作增塑剂、织物添加剂、表面活性剂。

[0003] 目前,中国制备异戊醛的方法主要是以异戊醇为原料利用浓硫酸、重铬酸对其进行氧化,但该工艺存在副反应多、设备腐蚀严重、反应后序处理复杂、环境污染大以及存在生产安全隐患等许多缺陷。

[0004] 戊醛的生产主要集中在德国和美国,大多采用的是异丁烯氢甲酰化的方法。烯烃氢甲酰化反应是德国科学家O. Roelen在1938年研究费托合成的过程中发现的,是指烯烃与一氧化碳和氢气在过渡金属络合催化剂的作用下生成比原料烯烃多一个碳原子的正、异构醛的反应,由于反应后的结果是在不饱和化合物双键两端碳原子上分别加了一个氢原子和一个甲酰基,因而又被称作为氢甲酰化反应。迄今为止,关于该类反应的理论和实际应用的研究一直备受关注,而且也已经取得了许多显著的研究成果。

[0005] 烯烃氢甲酰化反应是典型的均相络合催化反应,具有催化剂活性高、选择性好、反应条件温和的优点,是工业上合成醛和醇的重要方法,其产品广泛应用于表面活性剂、织物添加剂、药物中间体、溶剂和香料等精细化工领域,是目前世界各国重点发展的化工行业和重点研究的领域。烯烃氢甲酰化反应属于原子经济反应,反应物中的原子全部进入到生成物中,没有废弃物和对环境有毒有害的物质生成,是公认的绿色化工过程。

[0006] 氢甲酰化反应最初采用的是羰基钴催化剂,目前在氢甲酰化反应生产醛的过程中,钴基催化剂仍占有很大比重。特别是长链烯烃氢甲酰化,羰基钴催化剂占有主导地位。但是该催化剂的有效成分 $\text{Co}(\text{CO})_4$ 不稳定,容易分解成Co和CO,为保证催化剂的稳定性,需要维持20~30MPa的合成气压力,对设备要求高。同时,该反应产物中正异构比很低,不利于更具有应用价值的目标产物正构醛的获取,因而后来又研究出了性能更高的铑系催化剂。与钴系催化剂相比,铑系催化剂最大的优点是反应条件温和,产品中直链的选择性好,在工业中获得了广泛的应用。

[0007] CN1569790A公开了一种以异丁烯为起始原料制备异戊醛的方法,在铑催化剂存在下,通入CO和 H_2 进行氢甲酰化反应,反应条件如下:反应温度为100~150 °C,压力为5~10MPa,反应时间为1~4小时,异丁烯与铑催化剂的摩尔比为20~30:1。

[0008] 采用铑系的均相络合催化体系催化氢甲酰化反应过程中,烯烃通常为直链的 α -烯烃,而且随着烯烃碳数增加,催化剂的活性下降,这主要是因为催化反应过程中催化活性中心存在空间位阻效应。因此乙烯和丙烯氢甲酰化反应制备丙醛和丁醛得到很好的工业应

用,而长链烯烃由于反应活性低,难以实现工业化。在烯烃氢甲酰化反应过程中,催化剂溶剂通常采用产物醛作为初始溶剂。在反应条件下,由于低碳醛容易自聚合生成高沸点的多聚物(二聚、三聚或四聚物),这些多聚物可以作为催化剂的溶剂。

[0009] 异丁烯进行氢甲酰化反应生成异戊醛时,由于异丁烯存在甲基支链,反应空间位阻大,催化活性低,反应难以进行,而且生成物异戊醛难以自聚,因此采用铑系的均相络合催化体系催化异丁烯氢甲酰化反应过程中催化剂和溶剂与低碳烯烃氢甲酰化反应存在很大的不同,而且采用低碳烯烃氢甲酰化技术难以进行异丁烯氢甲酰化制备异戊醛。

[0010] 对于均相催化反应来说,溶剂的选取非常重要。它不仅是为反应提供反应场所,而且还会对一个反应的反应历程和产物分布产生极大的影响。合适的溶剂不仅可以提高反应的速率,确保目标产物的质量和产率,还能够简化后期分离操作,实现催化剂的重复使用。

发明内容

[0011] 针对现有技术中存在的不足,本发明提供了一种异丁烯制备3-甲基丁醛的方法。本发明方法在反应条件温和的条件下,可以使催化剂的性能得到更好的发挥,异丁烯的转化率高,异戊醛的选择性高,而且副反应少,产物中没有检测到特戊醛和异戊醇等副产物,同时简化产物的后续分离过程。

[0012] 本发明提供的异丁烯制备3-甲基丁醛的方法,是以异丁烯和合成气为原料,以乙酰丙酮三苯基膦羰基铑为催化剂,以三苯基膦为配体,以正癸烷为溶剂,进行氢甲酰化反应。

[0013] 本发明方法中,膦铑摩尔比是指配体三苯基膦与催化剂中的铑的摩尔比。

[0014] 本发明方法中,催化剂浓度是指催化剂和配体加入溶剂中所得的混合液中催化剂的浓度。

[0015] 所述氢甲酰化反应的操作条件如下:反应温度为70~120℃,反应压力2.0~4.0MPa;优选如下:反应温度为85~95℃,反应压力为3.5~4.0MPa。

[0016] 所述氢甲酰化反应的操作条件如下:催化剂浓度100~500 $\mu\text{g}/\text{mL}$,膦铑摩尔比2.0~30;优选如下:催化剂浓度350~450 $\mu\text{g}/\text{mL}$,膦铑摩尔比2.5~7.5。

[0017] 本发明方法中,合成气中氢气和一氧化碳的摩尔比为0.5~3.0,异丁烯的加入量为0.1~0.6g/(mL溶剂);优选如下:合成气中氢气和一氧化碳的摩尔比0.8~1.2,异丁烯的加入量为0.2~0.4g/(mL溶剂)。

[0018] 所述异丁烯氢甲酰化反应的操作条件优选如下:反应温度为70~120℃,反应压力2.0~4.0MPa,催化剂浓度350~450 $\mu\text{g}/\text{g}$,膦铑摩尔比2.5~7.5,合成气中氢气与一氧化碳的摩尔比0.8~1.2,异丁烯的加入量为0.2~0.4g/(mL溶剂)。

[0019] 所述异丁烯氢甲酰化反应的操作条件进一步优选如下:反应温度为85~95℃,反应压力为3.5~4.0MPa,催化剂浓度350~450 $\mu\text{g}/\text{g}$,膦铑摩尔比2.5~7.5,合成气中氢气与一氧化碳的摩尔比0.8~1.2,异丁烯的加入量为0.2~0.4g/(mL溶剂)。

[0020] 本发明方法,使异丁烯的转化率达到44%以上,异戊醛的选择性为98.90%以上,优选如下:异丁烯的转化率达到62%以上,异戊醛的选择性为99.0%以上进一步优选为:异丁烯的转化率为62%~70%,异戊醛的选择性为99.0%~99.5%。

[0021] 本发明方法采用正癸烷为溶剂,以异丁烯与合成气为原料,以乙酰丙酮三苯基膦

羰基铈为催化剂,以三苯基膦为配体,在温和的反应条件下进行氢甲酰化反应,可以使催化剂的性能得到更好的发挥,异丁烯的转化率高,异戊醛的选择性高,而且副反应少,产物中没有检测到特戊醛和异戊醇等副产物,同时简化产物的后续分离过程。

具体实施方式

[0022] 下面结合实施例对本发明方法作进一步详细的说明,但本发明的保护范围不受实施例的限制。

[0023] 本发明中,异丁烯的转化率: $X = \frac{n_g + n_w}{n_0}$,

[0024] 异丁烯的选择性: $S = \frac{n_g}{n_g + n_w}$,

[0025] 其中: n_g 表示的是生成的异戊醛的物质的量;

[0026] n_w 表示的是生成的异丁烷的物质的量;

[0027] n_0 表示的是加入的异丁烯的物质的量。

[0028] 实施例1

[0029] 在100mL反应釜中,依次加入20mL正癸烷溶剂,乙酰丙酮三苯基膦羰基铈和三苯基膦,乙酰丙酮三苯基膦羰基铈的浓度为300 μ g/mL,膦铈摩尔比为15,用氢气和一氧化碳摩尔比为1.0的合成气置换反应釜内空气三次,并加入0.45g/(mL溶剂)异丁烯。之后开始加热,待温度升到90 $^{\circ}$ C后继续通入合成气,使反应釜内压力达到2.0MPa,最后开启搅拌并记录时间。4h反应结束后,去除反应釜的加热套,将反应釜冷却至室温,取样分析。异丁烯的转化率为44.64%,异戊醛的选择性为98.99%。

[0030] 实施例2

[0031] 在100mL反应釜中,依次加入30mL正癸烷溶剂,乙酰丙酮三苯基膦羰基铈和三苯基膦,乙酰丙酮三苯基膦羰基铈的浓度为400 μ g/mL,膦铈摩尔比为7.5,用氢气和一氧化碳摩尔比为1.0的合成气置换反应釜内空气三次,并加入0.25g/(mL溶剂)异丁烯。之后开始加热,待温度升到95 $^{\circ}$ C后继续通入合成气,使反应釜内压力达到4.0MPa,最后开启搅拌并记录时间。4h反应结束后,去除反应釜的加热套,将反应釜冷却至室温,取样分析。异丁烯的转化率为68.41%,异戊醛的选择性为99.24%。

[0032] 实施例3

[0033] 在100mL反应釜中,依次加入35mL正癸烷溶剂,乙酰丙酮三苯基膦羰基铈和三苯基膦,乙酰丙酮三苯基膦羰基铈的浓度为400 μ g/mL,膦铈摩尔比为2.5,用氢气和一氧化碳摩尔比为1.0的合成气置换反应釜内空气三次,并加入0.20g/(mL溶剂)异丁烯。之后开始加热,待温度升到90 $^{\circ}$ C后继续通入合成气,使反应釜内压力达到4.0MPa,最后开启搅拌并记录时间。4h反应结束后,去除反应釜的加热套,将反应釜冷却至室温,取样分析。异丁烯的转化率为64.73%,异戊醛的选择性为99.17%。

[0034] 实施例4

[0035] 在100mL反应釜中,依次加入30mL正癸烷溶剂,乙酰丙酮三苯基膦羰基铈和三苯基膦,乙酰丙酮三苯基膦羰基铈的浓度为350 μ g/mL,膦铈摩尔比为4,用氢气和一氧化碳摩尔

比为1.0的合成气置换反应釜内空气三次,并加入0.22g/(mL溶剂)异丁烯。之后开始加热,待温度升到88℃后继续通入合成气,使反应釜内压力达到3.8MPa,最后开启搅拌并记录时间。4h反应结束后,去除反应釜的加热套,将反应釜冷却至室温,取样分析。异丁烯的转化率为63.88%,异戊醛的选择性为99.09%。

[0036] 比较例1

[0037] 本比较例同实施例2,不同之处在于正癸烷溶剂替换为二甲苯。此时异丁烯的转化率为60.43%,异戊醛的选择性为98.73%。