



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107459453 A

(43)申请公布日 2017.12.12

(21)申请号 201610390397.9

(22)申请日 2016.06.06

(71)申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街  
22号

申请人 中国石油化工股份有限公司上海石  
油化工研究院

(72)发明人 刘波 李晓明 吕建刚 金照生  
黄祖娟 赵帅

(51)Int. Cl.

C07C 67/37(2006.01)

C07C 69/675(2006.01)

B01J 31/30(2006.01)

B01J 31/02(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

制备3-羟基丙酸甲酯的方法

(57)摘要

本发明涉及一种制备3-羟基丙酸甲酯的方法,主要解决现有技术中催化剂制备复杂,反应温度相对较高,能耗大的问题。本发明通过采用制备3-羟基丙酸甲酯的方法,包括以下步骤:a)离子液体与三氯化铁在溶剂中反应,得到催化剂;b)上述催化剂存在下,环氧乙烷、一氧化碳和甲醇反应得到3-羟基丙酸甲酯;其中,所述离子液体为如下结构,所述X选自卤素,R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>独立选自烷基、烯基、环基、芳基或取代芳基中的一种的技术方案,较好地解决了该技术问题,可用于3-

羟基丙酸甲酯的工业生产中。

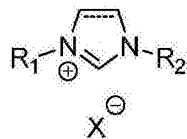
[R1]N1C=CN(R2)C1.[X-]

1. 一种制备3-羟基丙酸甲酯的方法,包括以下步骤:

a) 离子液体与三氯化铁在溶剂中反应,得到催化剂;

b) 上述催化剂存在下,环氧乙烷、一氧化碳和甲醇反应得到3-羟基丙酸甲酯;

其中,所述离子液体为如下结构:



所述X选自卤素,R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>独立选自烷基、烯基、环基、芳基或取代芳基中的一种。

2. 根据权利要求1所述制备3-羟基丙酸甲酯的方法,其特征在于所述溶剂为丙酮或四氢呋喃。

3. 根据权利要求1所述制备3-羟基丙酸甲酯的方法,其特征在于所述X选自氯、溴或碘。

4. 根据权利要求1所述制备3-羟基丙酸甲酯的方法,其特征在于所述R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>独立选自甲基、乙基、叔丁基、烯丙基、苯基、2,4,6-三甲基苯基、2,6-二异丙基苯基或苄基。

5. 根据权利要求1所述制备3-羟基丙酸甲酯的方法,其特征在于所述离子液体与三氯化铁摩尔比为1~4。

6. 根据权利要求1所述制备3-羟基丙酸甲酯的方法,其特征在于所述环氧乙烷与催化剂摩尔比为5~35。

7. 根据权利要求6所述制备3-羟基丙酸甲酯的方法,其特征在于所述环氧乙烷与催化剂摩尔比为10~25。

8. 根据权利要求1所述制备3-羟基丙酸甲酯的方法,其特征在于所述甲醇与环氧乙烷摩尔比为20~90。

9. 根据权利要求1所述制备3-羟基丙酸甲酯的方法,其特征在于所述氢甲酯化反应的反应条件为:反应压力3~8MPa,反应温度45~100℃,反应时间3~8小时。

## 制备3-羟基丙酸甲酯的方法

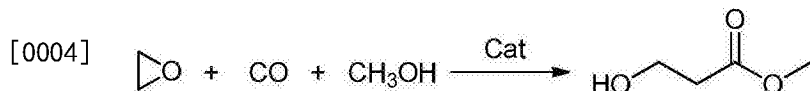
### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备3-羟基丙酸甲酯的方法,具体来说,涉及一种以环氧乙烷和合成气为原料制备3-羟基丙酸甲酯的方法。

### 背景技术

[0002] 1,3-丙二醇是一种重要的有机精细化学品,可用作生产防冻剂、增塑剂、防腐剂和乳化剂的原料,也广泛应用于食品、化妆品和制药等行业,其最重要的应用是作为单体合成聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)聚酯纤维,与常用的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)纤维相比,PTT纤维既具有耐光性、吸水少、稳定性好等优良性能,同时又具有回弹性好,易生物降解和对环境污染小等优点,具有广泛的应用前景,是目前研究和开发的焦点。

[0003] 3-羟基丙酸甲酯是合成1,3-丙二醇的重要中间体,其在适宜的条件下氢化即可得到1,3-丙二醇。3-羟基丙酸甲酯可由环氧乙烷氢甲酯化反应制备,其合成反应表示如下:



[0005] 专利US 4973741公开了使用贵金属铑催化剂和三苯基膦配体,环氧乙烷氢甲酯基化合成3-羟基丙酸甲酯,但是反应需要14MPa的高压,而且环氧乙烷转化率和目标产物的选择性较低。

[0006] 专利US 6191321公开了使用 $\text{Co}_2(\text{CO})_8/1,10\text{-邻菲啉}$ 的催化剂体系,甲基叔丁基醚为溶剂,在 $90^\circ\text{C}$ ,7.8MPa的条件下反应18小时,环氧乙烷转化率仅为11%,目标产物3-羟基丙酸甲酯的选择性为74%。

[0007] 专利US 6521801公开了以钴盐为催化剂,含氮杂环化合物为配体,在一氧化碳压力为6MPa,反应温度为 $75^\circ\text{C}$ 的反应条件下,环氧乙烷转化率为94%,目标产物3-羟基丙酸甲酯的选择性为78%。

[0008] 专利CN 101020635A公开了以钴盐为催化剂,吡啶、喹啉及其各自衍生物为配体,碱或碱土金属盐为促进剂,压力为3.0~7.0MPa,反应温度为 $50\sim 100^\circ\text{C}$ ,反应时间3~5小时,目标产物3-羟基丙酸甲酯的选择性80%。

[0009] 综上所述,现有技术使用的钴盐催化剂往往是羰基钴,羰基钴的制备需要在高温高压( $200^\circ\text{C}$ 、14MPa)苛刻条件下进行(催化学报,2012,33(9):1435-1447),而且存在催化剂毒性大,对空气敏感,储存不便的缺点。

### 发明内容

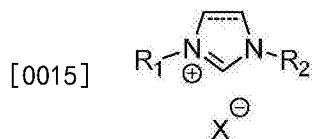
[0010] 本发明所要解决的技术问题是现有技术中存在的催化剂制备复杂,反应温度相对较高,能耗大的问题;提供一种新的制备3-羟基丙酸甲酯的方法,该方法具有催化剂制备简便、性质稳定、成本低廉和反应温和的优点。

[0011] 为解决上述技术问题,本发明的技术方案如下:制备3-羟基丙酸甲酯的方法,包括以下步骤:

[0012] a) 离子液体与三氯化铁在溶剂中反应, 得到催化剂;

[0013] b) 上述催化剂存在下, 环氧乙烷、一氧化碳和甲醇反应得到3-羟基丙酸甲酯;

[0014] 其中, 所述离子液体为如下结构:



[0016] 所述X选自卤素, R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>独立选自烷基、烯基、环基、芳基或取代芳基中的一种。

[0017] 上述技术方案中, 优选地, 所述溶剂为丙酮或四氢呋喃。

[0018] 上述技术方案中, 优选地, 所述X选自氯、溴或碘。

[0019] 上述技术方案中, 优选地, 所述R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>独立选自甲基、乙基、叔丁基、烯丙基、苯基、2,4,6-三甲基苯基、2,6-二异丙基苯基或苄基。

[0020] 上述技术方案中, 优选地, 所述离子液体与三氯化铁摩尔比为1~4。

[0021] 上述技术方案中, 优选地, 所述环氧乙烷与催化剂摩尔比为5~35。

[0022] 上述技术方案中, 更优选地, 所述环氧乙烷与催化剂摩尔比为10~25。

[0023] 上述技术方案中, 优选地, 所述甲醇与环氧乙烷摩尔比为20~90。

[0024] 上述技术方案中, 优选地, 所述氢甲酯化反应的反应条件为: 反应压力3~8MPa, 反应温度45~100℃, 反应时间3~8小时。

[0025] 本发明可具体按如下步骤进行:

[0026] i 离子液体与三氯化铁在丙酮或四氢呋喃中反应, 减压除去溶剂, 得到含铁的离子液体催化剂, 将该催化剂转移至反应釜内;

[0027] ii 用氮气吹扫反应釜多次, 依次加入脱气的无水甲醇、环氧乙烷和CO进行反应;

[0028] iii 反应结束, 釜体经充分冷却, 缓慢泄压至常压, 用氮气吹扫反应釜多次;

[0029] iv 取样分析。

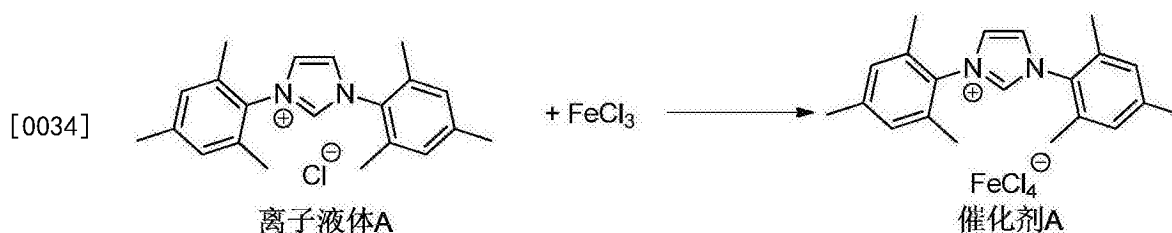
[0030] 本发明合成了含过渡金属铁的离子液体催化剂, 我们惊奇地发现, 这一类催化剂不仅价格低廉、容易得到, 而且在温和的条件下具有很高的活性, 有利于提高环氧乙烷的转化率和目标产物的选择性, 取得了较好的技术效果, 可用于3-羟基丙酸酯的工业生产中。采用本发明的技术方案, 环氧乙烷的转化率达到88%, 3-羟基丙酸甲酯的选择性达到98%。

[0031] 下面通过实施例对本发明给予进一步的说明, 但不限制本发明的内容。

## 具体实施方式

### [0032] 【实施例1】

[0033] 在100mL反应管中加入5mmol离子液体A, 5mmol三氯化铁, 40mL丙酮, 室温下反应12小时。反应完毕, 减压下除去溶剂丙酮, 真空干燥后得到催化剂A。

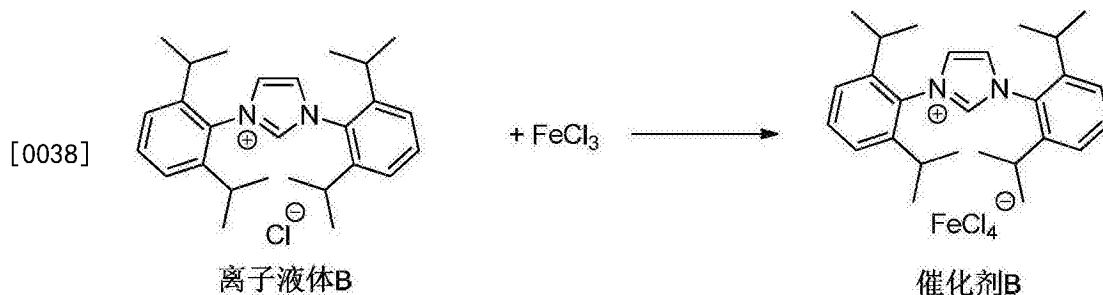


[0035] 将1mmol催化剂A加至100mL反应釜中, 用氮气吹扫反应釜三次, 加入10mmol环氧乙

烷、30mL甲醇,通入一氧化碳,使体系压力为5.0MPa,在60℃下反应3小时。反应结束,釜体经充分冷却至0℃,缓慢泄压至常压,用氮气吹扫反应釜三次,取样分析。实验结果见表1。

[0036] 【实施例2】

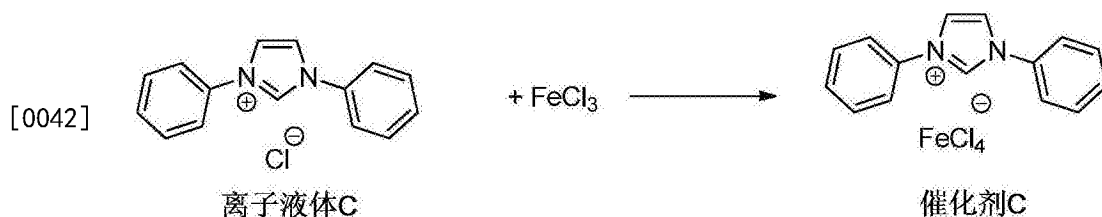
[0037] 在100mL反应管中加入5mmol离子液体B,5mmol三氯化铁,40mL四氢呋喃,室温下反应12小时。反应完毕,减压下除去溶剂四氢呋喃,真空干燥后得到催化剂B。



[0039] 将1mmol催化剂B加至100mL反应釜中,用氮气吹扫反应釜三次,加入20mmol环氧乙烷、30mL甲醇,通入一氧化碳,使体系压力为8.0MPa,在45℃下反应8小时。反应结束,釜体经充分冷却至0℃,缓慢泄压至常压,用氮气吹扫反应釜三次,取样分析。实验结果见表1。

[0040] 【实施例3】

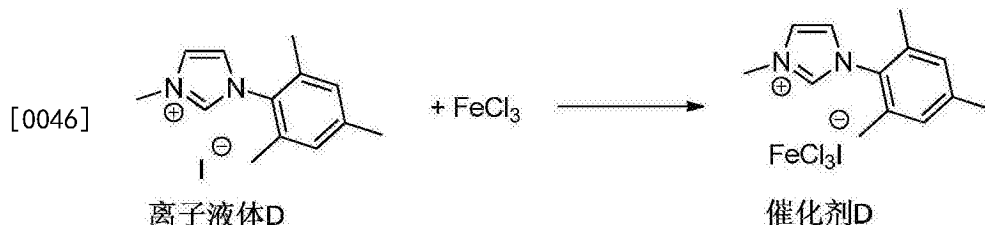
[0041] 在100mL反应管中加入5mmol离子液体C,5mmol三氯化铁,40mL丙酮,室温下反应12小时。反应完毕,减压下除去溶剂丙酮,真空干燥后得到催化剂C。



[0043] 将1mmol催化剂C加至100mL反应釜中,用氮气吹扫反应釜三次,加入30mmol环氧乙烷、30mL的甲醇,通入一氧化碳,使体系压力为3.0MPa,在100℃下反应6小时。反应结束,釜体经充分冷却至0℃,缓慢泄压至常压,用氮气吹扫反应釜三次,取样分析。实验结果见表1。

[0044] 【实施例4】

[0045] 在100mL反应管中加入5mmol离子液体D,5mmol三氯化铁,40mL四氢呋喃,室温下反应12小时。反应完毕,减压下除去溶剂四氢呋喃,真空干燥后得到催化剂D。

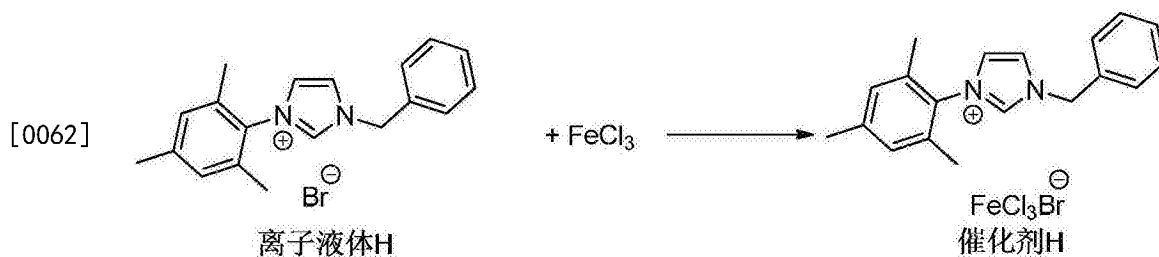


[0047] 将1mmol催化剂D加至100mL反应釜中,用氮气吹扫反应釜三次,加入20mmol环氧乙烷、30mL甲醇,通入一氧化碳,使体系压力为6.0MPa,在75℃下反应5小时。反应结束,釜体经充分冷却至0℃,缓慢泄压至常压,用氮气吹扫反应釜三次,取样分析。实验结果见表1。

[0048] 【实施例5】

[0049] 在100mL反应管中加入5mmol离子液体E,5mmol三氯化铁,40mL丙酮,室温下反应12小时。反应完毕,减压下除去溶剂丙酮,真空干燥后得到催化剂E。





[0063] 将1mmol催化剂H加至100mL反应釜中,用氮气吹扫反应釜三次,加入20mmol环氧乙烷、30mL甲醇,通入一氧化碳,使体系压力为6.0MPa,在75℃下反应5小时。反应结束,釜体经充分冷却至0℃,缓慢泄压至常压,用氮气吹扫反应釜三次,取样分析。实验结果见表1。

[0064] 【比较例1】

[0065] 除了采用三氯化铁代替催化剂E以外,3-羟基丙酸甲酯合成条件与实施例5相同,具体为:

[0066] 将1mmol三氯化铁加至100mL反应釜中,用氮气吹扫反应釜三次,加入20mmol环氧乙烷、30mL甲醇,通入一氧化碳,使体系压力为6.0MPa,在75℃下反应5小时。反应结束,釜体经充分冷却至0℃,缓慢泄压至常压,用氮气吹扫反应釜三次,取样分析。实验结果见表1。

[0067] 【比较例2】

[0068] 除了采用羰基钴代替催化剂E以外,3-羟基丙酸甲酯合成条件与实施例5相同,具体为:

[0069] 将1mmol羰基钴加至100mL反应釜中,用氮气吹扫反应釜三次,加入20mmol环氧乙烷、30mL甲醇,通入一氧化碳,使体系压力为6.0MPa,在75℃下反应5小时。反应结束,釜体经充分冷却至0℃,缓慢泄压至常压,用氮气吹扫反应釜三次,取样分析。实验结果见表1。

[0070] 表1

[0071]

编号	催化剂	环氧乙烷 转化率 %	3-羟基丙酸甲酯 选择性 %
实施例 1	催化剂 A	91	70
实施例 2	催化剂 B	81	83
实施例 3	催化剂 C	77	52
实施例 4	催化剂 D	70	71
实施例 5	催化剂 E	88	98
实施例 6	催化剂 F	55	46
实施例 7	催化剂 G	80	72
实施例 8	催化剂 H	91	79
比较例 1	三氯化铁	34	15
比较例 2	羰基钴	85	70