



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115894190 A

(43) 申请公布日 2023.04.04

(21) 申请号 202310062203.2	C07C 47/228 (2006.01)
(22) 申请日 2023.01.17	C07C 29/141 (2006.01)
(71) 申请人 山东京博石油化工有限公司	C07C 31/125 (2006.01)
地址 256500 山东省滨州市博兴县经济开发区	C07C 31/133 (2006.01)
	C07C 31/135 (2006.01)
	C07C 33/20 (2006.01)
(72) 发明人 史会兵 王鹏 冯保林 晏耀宗	C07C 1/22 (2006.01)
杨桂爱 赵德明 张川 李寿丽	C07C 9/16 (2006.01)
王耀伟 张凤岐 栾波	C07C 9/10 (2006.01)
(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227	C07C 9/15 (2006.01)
专利代理师 李伟	C07C 13/10 (2006.01)
	C07C 13/18 (2006.01)
	C07C 13/24 (2006.01)
(51) Int. Cl.	C07C 13/26 (2006.01)
C07C 45/50 (2006.01)	C07C 15/02 (2006.01)
C07C 47/02 (2006.01)	C07D 307/28 (2006.01)
C07C 47/30 (2006.01)	B01J 31/22 (2006.01)
C07C 47/32 (2006.01)	
C07C 47/33 (2006.01)	

权利要求书2页 说明书10页

(54) 发明名称

一种烯烃氢甲酰化合生成醛、醇、烷烃的方法

(57) 摘要

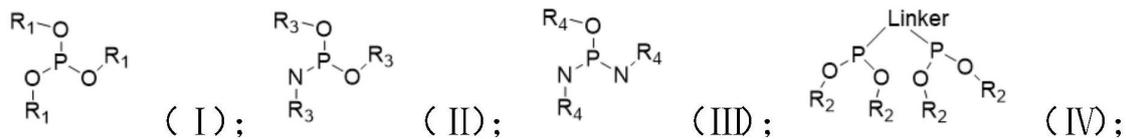
本发明提供了一种烯烃氢甲酰化合生成醛、醇、烷烃的方法,包括:将烯烃在过渡金属钴配合物、膦配体和添加剂的作用下在CO/H₂中反应,得到产物醛、产物醇和产物烷烃。本申请提供的合成方法由于以过渡金属钴配合物和膦配体作为催化体系,并加入添加剂稳定反应体系,最终合成了多种高附加值产品。结果显示:烷烃选择性为2-21%,烯烃转化率24-99%,产物醛选择性为55-82%,产物醇选择性为12-35%;产物醛和醇的区域选择性优异,以直链产物为主。该策略相比于铑催化剂经济实用,分离和纯化步骤操作简单。

1. 一种烯烃氢甲酰化合成醛、醇、烷烃的方法,包括:

将烯烃在过渡金属钴配合物、膦配体和添加剂的作用下在CO/H₂中反应,得到产物醛、产物醇和产物烷烃。

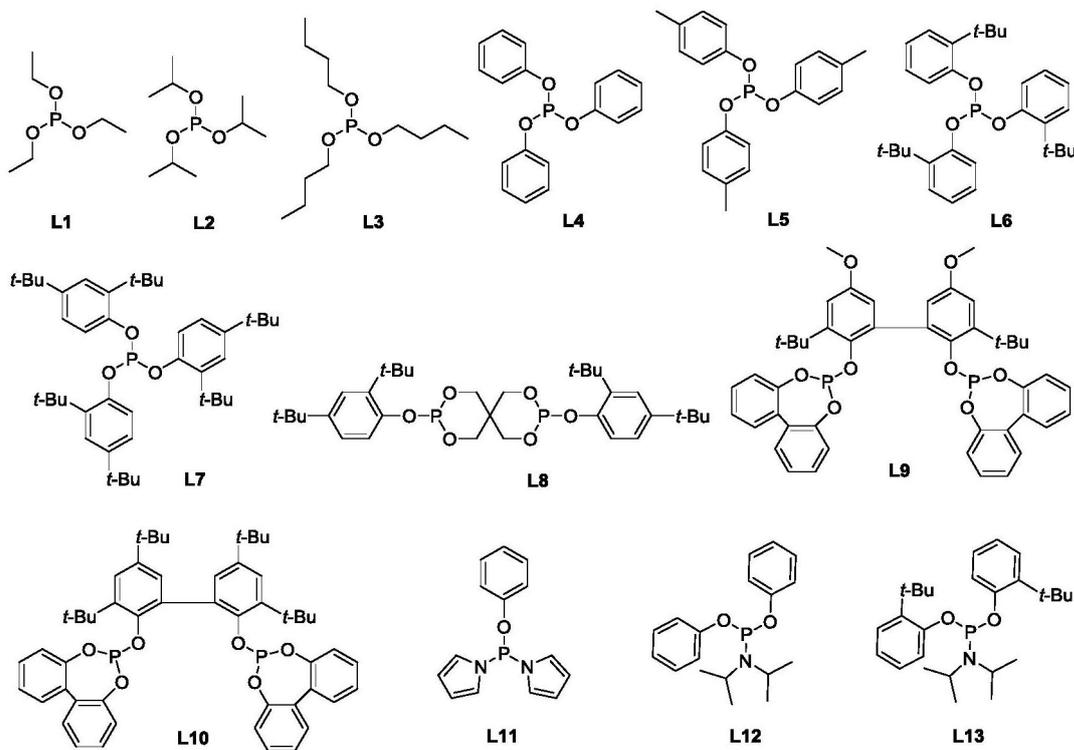
2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述过渡金属钴配合物选为八羰基二钴、醋酸钴、乙酰丙酮钴、水合硝酸钴、氯化钴中的一种或多种。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述膦配体选自如式(I)所示的单齿亚磷酸酯配体、如式(II)所示的单齿亚磷酸酯配体、如式(III)所示的单齿亚磷酸酯配体和如式(IV)所示的双齿亚磷酸酯配体中的一种或多种;

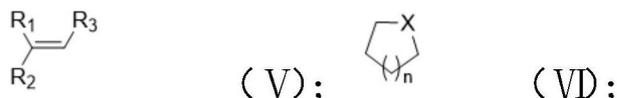


其中,R₁~R₄各自独立的选自烷基或芳基。

4. 根据权利要求1或3所述的方法,其特征在于,所述膦配体选自L1、L2、L3、L4、L5、L6、L7、L8、L9、L10、L11、L12和L13中的一种或多种;



5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述烯烃为如式(V)或如(VI)所示的不饱和烯烃;

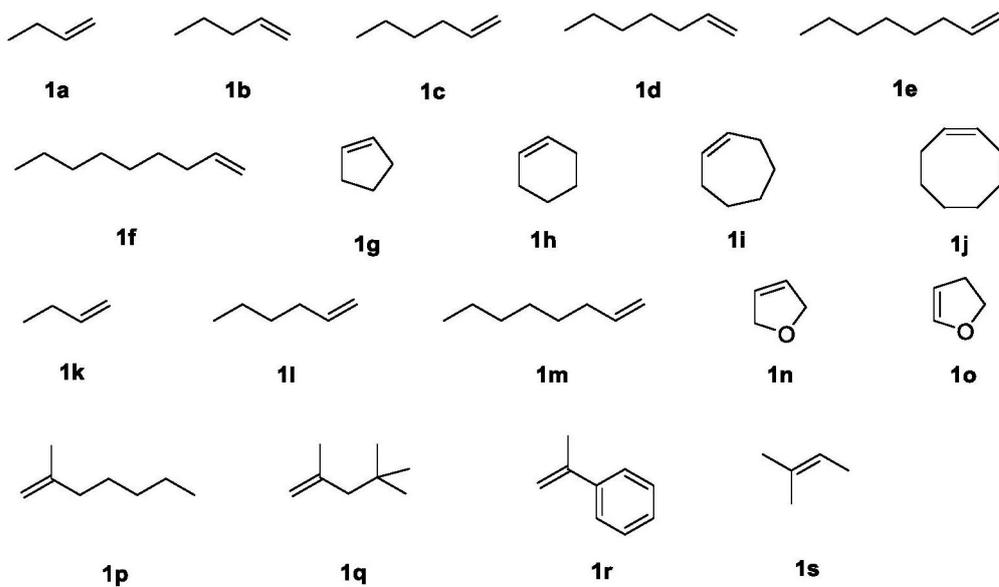


其中,R₁选自H、烷基或芳基,R₂选自烷基或芳基,R₃选自H、烷基或芳基;

X选自C或O;

N为1、2、3或4。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述烯烃选自1a~1s中的一种;



7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述添加剂选自甲苯、三乙胺、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺和N,N-二甲基苯胺中的一种或多种。

8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述膦配体和所述过渡金属钴配合物的摩尔比为1:1~200:1;所述添加剂和所述过渡金属钴配合物的摩尔比为1:1~200:1。

9. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述反应的温度为25~250℃。

10. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述反应的气体压力为0.1~20.0MPa,所述H₂和所述CO的体积比为1:1~1:10。

一种烯烃氢甲酰化合成醛、醇、烷烃的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及烯烃催化技术领域,尤其涉及一种烯烃氢甲酰化合成醛、醇、烷烃的方法。

背景技术

[0002] 氢甲酰化反应作为羰基化反应中最重要的类型之一,可高效将烯烃在合成气氛中转化为醛类化合物。过渡金属催化剂对氢甲酰化反应至关重要,最常见的催化剂为铑催化剂和钴催化剂;铑催化剂由于其高活性,能够在较温和的低温低压条件下催化该反应,但催化剂本身价格昂贵,生产成本较高;钴催化剂参与的该反应需要较高的反应温度和反应压力,但生产成本较低,因此通过在反应体系中引入有机膦配体或添加剂的策略可提高反应活性以及产物的化学/区域选择性,降低反应温度和压力。

[0003] 目前,已有研究者采用钴催化剂催化的氢甲酰化反应,在不含有膦配体或添加剂时,反应压力通常大于28.0MPa;而膦配体和一定量添加剂的使用能够降低反应压力至12.0MPa以下。因此,膦配体以及添加剂的使用对于该反应显得尤为重要。另一方面,由于钴系催化剂较强的氢化反应能力,通过氢甲酰化反应可制备的醛、醇、烷烃三类重要且具有广泛应用的化学品,产物醛作为中间产物可进一步转化为更高附加值产品,而烷烃亦可以在工业化生产中直接应用。总之,钴催化烯烃的氢甲酰化反应的产品在增塑剂、香料、汽油添加剂等方面用途广泛。

发明内容

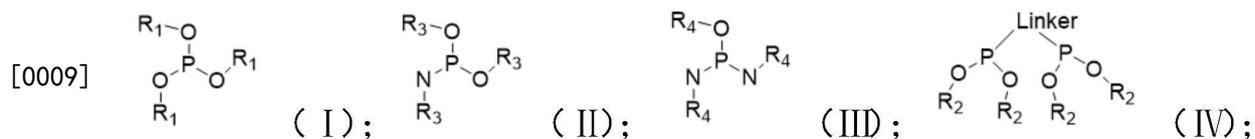
[0004] 本发明解决的技术问题在于提供一种烯烃氢甲酰化合成醛、醇、烷烃的方法,其通过采用廉价的“钴/膦配体”催化剂体系,在添加剂调控下可高效合成三类高附加值的产品。

[0005] 有鉴于此,本申请提供了一种烯烃氢甲酰化合成醛、醇、烷烃的方法,包括:

[0006] 将烯烃在过渡金属钴配合物、膦配体和添加剂的作用下在CO/H₂中反应,得到产物醛、产物醇和产物烷烃。

[0007] 优选的,所述过渡金属钴配合物选为八羰基二钴、醋酸钴、乙酰丙酮钴、水合硝酸钴、氯化钴中的一种或多种。

[0008] 优选的,所述膦配体选自如式(I)所示的单齿亚磷酸酯配体、如式(II)所示的单齿亚磷酸酯配体、如式(III)所示的单齿亚磷酸酯配体和如式(IV)所示的双齿亚磷酸酯配体中的一种或多种;



[0010] 其中,R₁~R₄各自独立的选自烷基或芳基。

[0011] 优选的,所述膦配体选自L1、L2、L3、L4、L5、L6、L7、L8、L9、L10、L11、L12和L13中的一种或多种;

[0021] 优选的,所述膦配体和所述过渡金属钴配合物的摩尔比为1:1~200:1;所述添加剂和所述过渡金属钴配合物的摩尔比为1:1~200:1。

[0022] 优选的,所述反应的温度为25~250℃。

[0023] 优选的,所述反应的气体压力为0.1~20.0MPa,所述H₂和所述CO的体积比为1:1~1:10。

[0024] 本申请提供了一种烯烃氢甲酰化合成醛、醇、烷烃的方法,其具体为:将烯烃在过渡金属钴配合物、膦配体和添加剂的作用下在CO/H₂中反应,得到产物醛、产物醇和产物烷烃。本申请提供的合成方法可一锅法获得三种高附加值的化学品,且产物分离简单,能够更加高效高选择性地合成所需要的化学品;其二是该催化剂体系催化烯烃氢甲酰化反应的底物普适性优异,能够适用于各类C5-C9烯烃底物,通过该方法合成的产物醛、醇、烷烃作为中间产物或目标产物广泛应用于增塑剂、表面活性剂、香料、汽油添加剂等领域;其三是该氢甲酰化反应的发生不需要添加任何溶剂;其四是该氢甲酰化反应中添加剂的引入,可以稳定催化剂体系,更好的调控催化剂高效合成目标产物。

[0025] 因此,本发明涉及的催化剂体系能够实现多种类型的烯烃在氢甲酰化反应过程中高效转化,产物醛的化学选择性为55-82%,产物醇选择性为12-35%,产物烷烃选择性为2-21%。

具体实施方式

[0026] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明优选实施方案进行描述,但是应当理解,这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点,而不是对本发明权利要求的限制。

[0027] 鉴于现有技术中烯烃的氢甲酰化反应的性能需求,本申请提供了一种过渡金属钴配合物与膦配体配合使用催化烯烃氢甲酰化合成醛、醇、烷烃类化合物的方法,其通过开发廉价的钴/膦配体催化剂体系,在添加剂的调控下高效合成了三类高附加值的化合物。具体的,本发明实施例公开了一种烯烃氢甲酰化合成醛、醇、烷烃的方法,包括:

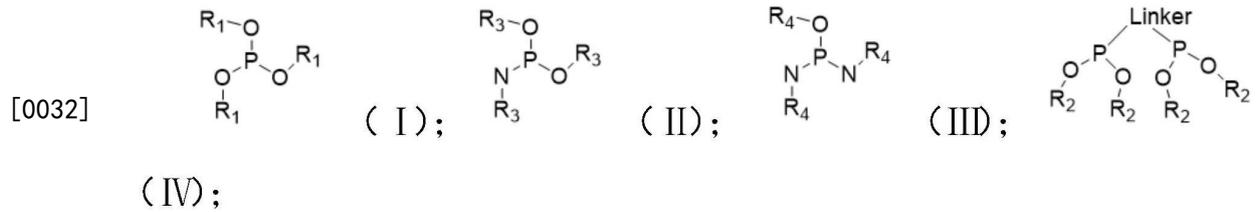
[0028] 将烯烃在过渡金属钴配合物、膦配体和添加剂的作用下在CO/H₂中反应,得到产物醛、产物醇和产物烷烃。

[0029] 本申请上述合成方法通过“钴/膦配体”催化剂在添加剂的调控下催化不同的烯烃发生氢甲酰化反应,包括以下操作步骤:向反应瓶中依次加入钴配合物、膦配体、烯烃、添加剂,将反应瓶放入高压反应釜中,在合成气CO/H₂充放气五次清理反应釜中的空气,再充入合成气CO/H₂至一定压力;将高压釜置于恒温油浴锅中,反应,反应结束后,将高压釜放入冰水中冷却至室温,用胶头滴管转移反应液至玻璃瓶,再通过气相色谱分析确定底物转化率和产物选择性,减压蒸馏分离得到醛、醇、烷烃组分,通过核磁共振光谱确定产物结构,得到烯烃转化率24-99%,产物醛选择性为55-82%,产物醇选择性为12-35%,产物烷烃选择性为2-21%;产物醛和醇的区域选择性优异,以直链产物为主。

[0030] 在本申请中,过渡金属钴配合物和有机膦配体组成了催化体系,本申请对所述过渡金属钴配合物的种类没有限制,例如八羰基二钴(Co₂(CO)₈)、醋酸钴、乙酰丙酮钴、水合硝酸钴和氯化钴中的一种或多种,在具体实施例中,所述过渡金属钴配合物为Co₂(CO)₈。

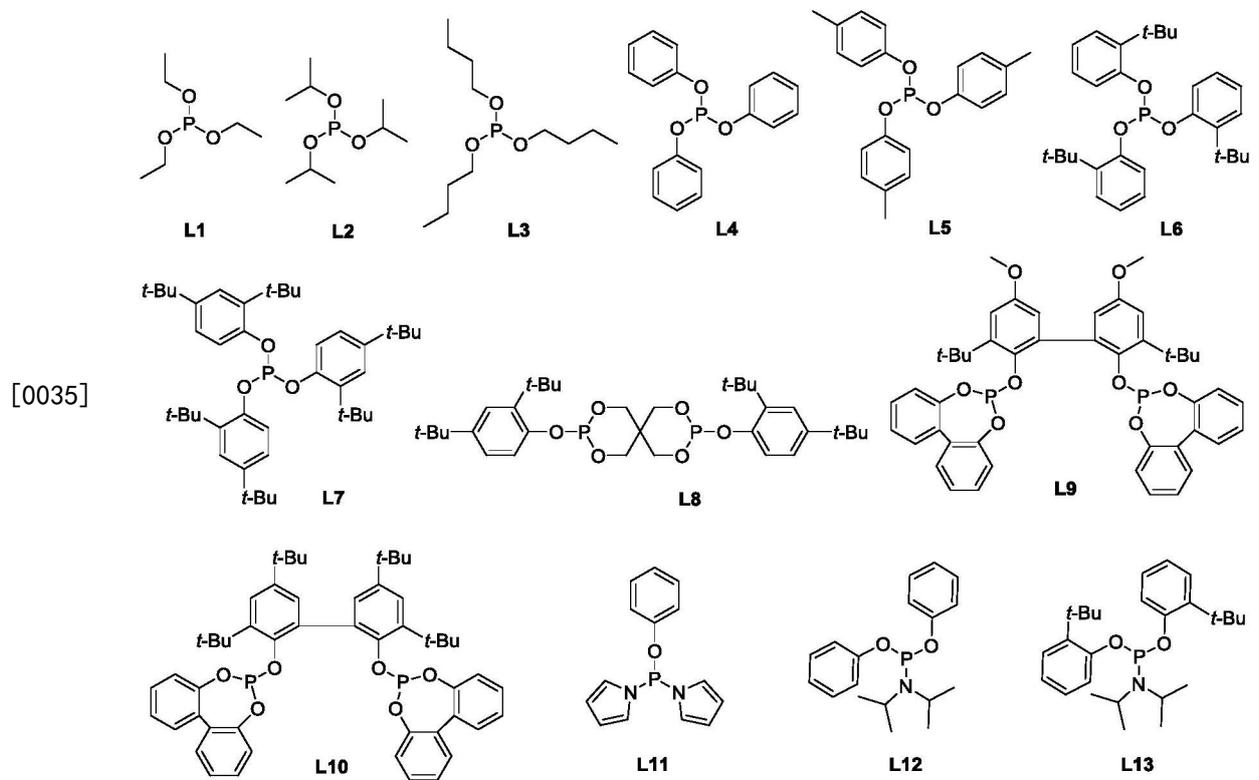
[0031] 所述膦配体选自如式(I)所示的单齿亚磷酸酯配体、如式(II)所示的单齿亚磷酸

酯配体、如式(III)所示的单齿亚磷酸酯配体和如式(IV)所示的双齿亚磷酸酯配体中的一种或多种;



[0033] 其中, $R_1 \sim R_4$ 各自独立的选自烷基或芳基。

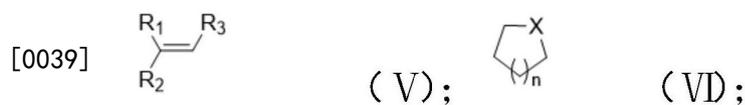
[0034] 具体的,所述膦配体具体选自以下结构中的一种或多种,更具体的,所述单齿亚磷酸酯膦配体为L1、L2、L3、L4、L5、L6、L7,所述双齿亚磷酸酯膦配体为:L8、L9、L10,所述单齿亚磷酰胺配体为L11、L12、L13,本申请所述氢甲酰化反应中最优选的膦配体为单齿亚磷酸酯配体L6;



[0036] 本申请对所述有机膦配体的来源没有特别的限制,按照本领域技术人员熟知的方法制备或市售即可,对此本申请没有特别的限制。

[0037] 优选的,所述膦配体与所述过渡金属钴配合物的摩尔比为1:1~200:1,具体的,所述膦配体和所述过渡金属钴配合物的摩尔比为5:1~50:1,更具体的,所述膦配体和所述过渡金属钴配合物的摩尔比为10:1。

[0038] 在本申请中,所述烯烃为本领域技术人员熟知的烯烃,示例的,所述烯烃为如式(V)或如(VI)所示的不饱和烯烃;

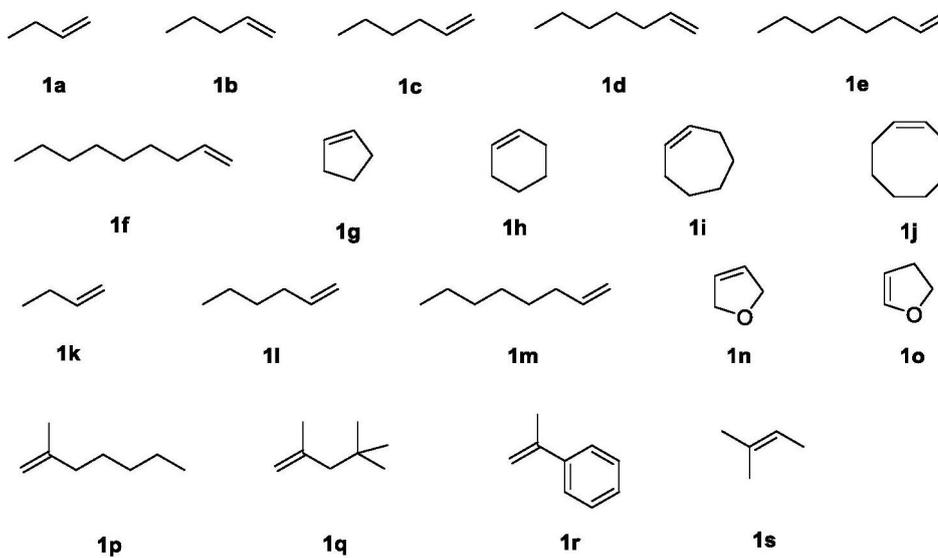


[0040] 其中, R_1 选自H、烷基或芳基, R_2 选自烷基或芳基, R_3 选自H、烷基或芳基;

[0041] X选自C或O;

[0042] N为1、2、3或4。

[0043] 具体的,所述烯烃为含有四个至九个碳原子的不饱和烯烃,其种类不受限制,结构如下,更具体的,所述烯烃为二异丁烯(1q)、异戊烯(1s);



[0045] 所述反应需要添加剂以稳定催化体系,更好的调控催化剂高效合成目标产物。所述添加剂可以为甲苯、三乙胺、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基苯胺等有机试剂,具体的,所述添加剂为甲苯。

[0046] 所述添加剂与所述过渡金属钴催化剂的摩尔比为1:1~200:1,具体的,所述添加剂与所述过渡金属钴催化剂的摩尔比为5:1~100:1,更具体的,所述添加剂与所述过渡金属钴催化剂的摩尔比10:1。

[0047] 优选的,所述反应温度一般为25至250℃,最优选为200℃。

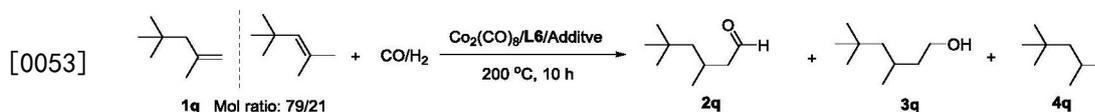
[0048] 优选的,所述氢甲酰化反应的反应气体为氢气和一氧化碳,总气体压力为0.1~20.0MPa,具体的,所述总气体压力为5~15MPa,更具体的,所述总气体压力为8.0MPa。所述氢气和所述一氧化碳的体积比为1:1~1:10,具体的,所述氢气和所述一氧化碳的体积比为1:1~1:5,更具体的,所述氢气和所述一氧化碳的体积比为1:1。

[0049] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明提供的烯烃氢甲酰化合成醛、醇、烷烃的方法进行详细说明,本发明的保护范围不受以下实施例的限制。

[0050] 实施例1-5

[0051] 不同添加剂参与二异丁烯的氢甲酰化反应,操作步骤:

[0052] 向反应瓶中依次加入 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 0.1mmol,单齿亚磷酸酯配体L6 1.0mmol, P/Co=10/1、二异丁烯10.0mmol以及上述添加剂1.0mmol,将反应瓶放入高压反应釜中,0.2MPa的合成气(1:1)充放气三次清理反应釜,再充入合成气(1:1)至8.0MPa,将高压釜置于恒温油浴锅中,温度为200℃反应10h,反应结束后,通过气相色谱分析确定底物转化率和产物选择性,上述反应式具体如下所示:



[0054] 表1提供了不同添加剂参与“Co₂(CO)₈/L6”催化剂催化二异丁烯氢甲酰化反应合成醛、醇、烷烃的实验结果；

[0055] 表1不同添加剂参与Co₂(CO)₈/L6催化剂催化二异丁烯氢甲酰化反应的实验结果数据表^a

[0056]

实施 例	添加剂	二异丁烯转化率 (%) ^b	醛 2a 收率 (%) ^b	醇 3a 收率 (%) ^b	烷烃 4a 收率 (%) ^b
1	甲苯	99	82	16	2
2	三乙胺	98	65	20	5
3	N, N-二甲基 甲酰胺	97	60	33	7
4	N, N-二甲基 乙酰胺	99	55	35	10
5	N, N-二甲基 苯胺	96	58	33	9

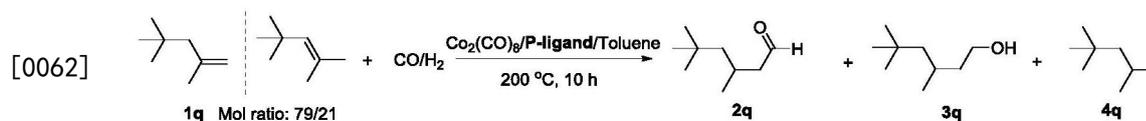
[0057] 表中,a表示Co₂(CO)₈ 0.1mmol,L6 1.0mmol,二异丁烯10.0mmol,添加剂1.0mmol,CO/H₂(1:1)8.0MPa,200℃,10小时；

[0058] b表示气相色谱分析,正十二烷作内标。

[0059] 实施例6-17

[0060] 甲苯作为添加剂条件下不同膦配体参与二异丁烯氢甲酰化反应,操作步骤:

[0061] 向反应瓶中依次加入Co₂(CO)₈0.1mmol、不同膦配体1.0mmol、二异丁烯10.0mmol以及添加剂甲苯1.0mmol,将反应瓶放入高压反应釜中,0.2MPa的合成气(1:1)充放气三次清理反应釜,再充入合成气(1:1)至8.0MPa,将高压釜置于恒温油浴锅中,温度为200℃,反应时间为10h,反应结束后,通过气相色谱分析确定底物转化率和产物选择性;上述反应过程的反应式如下所示:



[0063] 表2提供了甲苯作为添加剂不同膦配体参与钴催化二异丁烯的氢甲酰化反应合成醛、醇、烷烃的实验结果；

[0064] 表2甲苯作为添加剂不同膦配体参与二异丁烯的氢甲酰化反应实验结果数据表^a

实施 例	膦配 体	二异丁烯转化率 (%) ^b	醛 2a 收率 (%) ^b	醇 3a 收率 (%) ^b	烷烃 4a 收率 (%) ^b
6	L1	99	72	20	8
7	L2	99	74	16	10
8	L3	98	77	12	11
9	L4	26	68	26	6
10	L5	95	80	12	8
11	L7	96	79	13	8
12	L8	36	58	30	12
13	L9	76	62	23	15
14	L10	78	64	19	17
15	L11	32	70	15	15
16	L12	24	60	19	21
17	L13	48	74	14	12

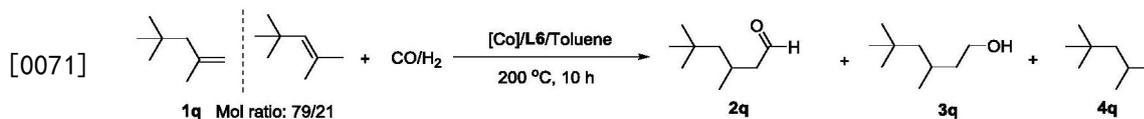
[0066] 表中,a表示Co₂(CO)₈ 0.1mmol,膦配体1.0mmol,二异丁烯10.0mmol,添加剂甲苯1.0mmol,CO/H₂(1:1)8.0MPa,200℃,10小时;

[0067] b表示气相色谱分析,正十二烷作内标。

[0068] 实施例18-21

[0069] 不同过渡金属钴配合物催化二异丁烯的氢甲酰化反应,操作步骤:

[0070] 向反应瓶中依次加入钴催化剂0.1mmol、L61.0mmol、二异丁烯10.0mmol以及甲苯作为添加剂1.0mmol,将反应瓶放入高压反应釜中,0.2MPa的合成气(1:1)充放气三次清理反应釜,再充入合成气(1:1)至8.0MPa,将高压釜置于恒温油浴锅中,温度为200摄氏度,反应时间为10h,反应结束后,通过气相色谱分析确定底物转化率和产物选择性,上述反应过程如下式所示:



[0072] 表3提供了不同钴催化剂参与二异丁烯的氢甲酰化反应合成醛、醇、烷烃的实验结果;

[0073] 表3不同钴催化剂参与二异丁烯的氢甲酰化反应实验结果数据表^a

实施例	钴催化剂	二异丁烯转化率 (%) ^b	醛 2a 收率 (%) ^b	醇 3a 收率 (%) ^b	烷烃 4a 收率 (%) ^b
[0074] 18	醋酸钴	54	56	24	20
19	乙酰丙酮钴	74	65	17	17
20	水合硝酸钴	44	58	28	14
21	氯化钴	68	60	25	15

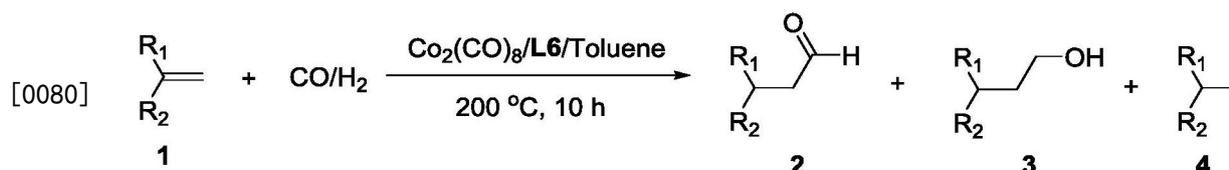
[0075] 表中,a表示钴催化剂0.1mmol,L6 1.0mmol,二异丁烯10.0mmol,添加剂甲苯1.0mmol,CO/H₂(1:1)8.0MPa,200℃,10小时;

[0076] b表示气相色谱分析,正十二烷作内标。

[0077] 实施例22-39

[0078] 催化剂(Co₂(CO)₈/L6)催化不同烯烃的氢甲酰化反应,操作步骤:

[0079] 向反应瓶中依次加入Co₂(CO)₈0.1mmol、L61.0mmol、底物烯烃10.0mmol以及添加剂甲苯1.0mmol,将反应瓶放入高压反应釜中,0.2MPa合成气(1:1)充放气三次清理反应釜,再充入合成气(1:1)至8.0MPa,将高压釜置于恒温油浴锅中,温度为200℃,反应时间为10h,反应结束后,通过气相色谱分析确定底物转化率和产物选择性,通过核磁共振光谱确定产物结构,上述反应过程具体如下式所示:



[0081] 表4提供了催化剂(Co₂(CO)₈/L6)催化不同烯烃的氢甲酰化反应制备醛、醇、烷烃的催化反应结果;

[0082] 表4催化剂(Co₂(CO)₈/L6)催化烯烃氢甲酰化反应结果数据表^a

实施例	烯烃	烯烃转化率 (%) ^b	醛收率 (%) ^b	醇收率 (%) ^b	烷烃收率 (%) ^b
22	1a	98	80	16	4
23	1b	99	81	16	3
24	1c	99	81	17	2
25	1d	99	79	18	3
26	1e	97	82	13	5
27	1f	98	80	17	3
28	1g	98	83	13	4
29	1h	99	77	20	3
30	1i	92	80	14	6
31	1j	95	65	26	9
32	1k	93	78	15	7
33	1l	98	69	25	6
34	1m	97	71	24	5
35	1n	95	76	18	6
36	1o	94	67	29	4
37	1p	98	65	22	3
38	1r	95	70	25	5
39	1s	94	66	18	6

[0084] 表中, a表示 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 0.1mmol, L6 1.0mmol, 烯烃10.0mmol, 添加剂甲苯1.0mmol, CO/H_2 (1:1) 8.0MPa, 200℃, 10小时;

[0085] b表示气相色谱分析, 正十二烷作内标。

[0086] 本发明钴催化烯烃氢甲酰化合成醛、醇、烷烃化合物的方法, 通过“ $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{L6}$ ”催化剂催化C5-C9烯烃高效合成醛、醇、烷烃类化合物, 可一锅法获得三种高附加值的化学品, 且产物分离简单, 能够更加高效高选择性地合成所需要的化学品; 其二是该催化剂体系催化烯烃氢甲酰化反应的底物普适性优异, 能够适用于各类C5-C9烯烃底物, 通过该方法合成的产物醛、醇、烷烃作为中间产物或目标产物广泛应用于增塑剂、表面活性剂、香料、汽油添加剂等领域; 其三是该氢甲酰化反应的发生不需要添加任何溶剂; 其四是该氢甲酰化反应中添加剂的引入, 可以稳定催化剂体系, 更好的调控催化剂高效合成目标产物。

[0087] 以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。应当指出, 对于本技术领域的普通技术人员来说, 在不脱离本发明原理的前提下, 还可以对本发明进行若干改进和修饰, 这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。

[0088] 对所公开的实施例的上述说明, 使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的, 本文中所定义的

一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下,在其它实施例中实现。因此,本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例,而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。