



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116496494 A

(43) 申请公布日 2023. 07. 28

(21) 申请号 202310483836.0

C07C 33/03 (2006.01)

(22) 申请日 2023.04.25

(71) 申请人 山东新和成维生素有限公司

地址 262737 山东省潍坊市滨海经济技术
开发区临港西路00887号

(72) 发明人 牛广文 姜琳 高凤 乔胜超

王玉岗 范金皓 杨朋凯 梁少平

(74) 专利代理机构 北京睿博行远知识产权代理
有限公司 11297

专利代理师 孙孟清

(51) Int. Cl.

C08G 73/02 (2006.01)

B01J 31/22 (2006.01)

C07C 29/17 (2006.01)

C07C 29/76 (2006.01)

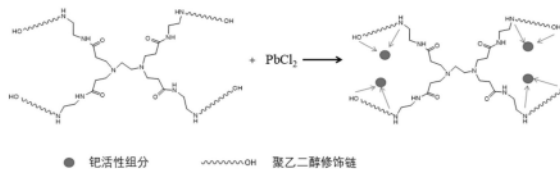
权利要求书2页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种钪系均相催化剂的制备方法及其在异
植物醇合成中的应用

(57) 摘要

本发明涉及化学技术领域,公开了一种钪系均相催化剂的制备方法,所述催化剂是以PEG修饰的PAMAM树枝状大分子PAMAM-PEG为配体、以钪为活性组分,经过络合反应制备而成,其易溶于乙醇,且选择性好、活性组分不易脱落,活性高;以及提供了将该钪系均相催化剂在异植物醇合成中的应用,实现了催化剂的回收利用,节省催化剂成本,实现去氢异植物醇的充分加氢,有效降低系统脚料率和过氢异植物醇的含量。



1. 一种钚系均相催化剂的制备方法,其特征在于,所述催化剂是以PEG修饰的PAMAM树枝状大分子PAMAM-PEG为配体、以钚为活性组分,经过络合反应制备而成。

2. 根据权利要求1所述的钚系均相催化剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 取PAMAM-PEG配体溶于有机溶剂中,得到配体溶液;

(2) 在所述配体溶液中滴加 $PbCl_2$ 溶液进行络合反应,反应结束后对反应混合物进行冷却、抽滤、洗涤,得到晶体产物;

(3) 将所述晶体产物进行干燥,即得钚系均相催化剂。

3. 根据权利要求2所述的钚系均相催化剂的制备方法,其特征在于,PAMAM-PEG配体与氯化钚的质量比为(1-1.2):(0.2-0.5)。

4. 根据权利要求2所述的钚系均相催化剂的制备方法,其特征在于,步骤(1)中所述磁力搅拌在惰性气体保护下进行,且搅拌温度为20-50℃,搅拌时间为5-20min。

和/或步骤(3)中所述干燥是在50-80℃真空干燥5-15h后,于(-10)-(-30)℃冷冻干燥15-32h。

5. 一种权利要求1-4任一项所述方法制备得到的钚系均相催化剂在异植物醇合成中的应用。

6. 根据权利要求5所述的钚系均相催化剂在异植物醇合成中的应用,其特征在于,包括:

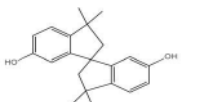
S1. 以溶于有机溶剂的去氢异植物醇为原料,加入所述钚系均相催化剂、硫醚抑制剂,进行充分混合后进入多釜串联反应釜连续加氢;

S2. 连续加氢反应结束后,对反应液进行膜分离处理,即可。

7. 根据权利要求6所述的钚系均相催化剂在异植物醇合成中的应用,其特征在于,所述钚系均相催化剂的添加量为去氢异植物醇质量的0.5%-2%,所述硫醚抑制剂的添加量为催化剂质量的2-5倍。

和/或所述连续加氢反应在600-800r/min的转速下进行,且反应温度为80-100℃,停留时间为8-15h。

8. 根据权利要求6所述的钚系均相催化剂在异植物醇合成中的应用,其特征在于,步骤S2中,所述膜分离过程采用的是经扭曲结构单体修饰的高选择性聚哌嗪酰胺纳滤膜,所述

扭曲结构单体为 

9. 根据权利要求8所述的钚系均相催化剂在异植物醇合成中的应用,其特征在于,所述经扭曲结构单体修饰的高选择性聚哌嗪酰胺纳滤膜的制备方法包括以下步骤:

A. 将聚砜基膜浸润后吹干,采用单宁酸-铁改性液对聚砜基膜进行亲水改性,得到mPSF;

B. 将所述扭曲结构单体加入二硫代氨基甲酸甲基哌啶水溶液中,搅拌溶解,得到mPIP溶液;

C. 将所述mPIP溶液倒在所述mPSF表面浸润后吹干,继续将均苯三酰氯的正己烷溶液倒在膜表面进行反应,反应结束后经洗涤、烘干,即得聚哌嗪酰胺纳滤膜。

10. 根据权利要求9所述的钚系均相催化剂在异植物醇合成中的应用,其特征在于,步

骤A中所述亲水改性是将单宁酸-铁改性液倒在聚砜基膜表面沉积5-20min;

和/或步骤B中所述二硫代氨基甲酸甲基哌啶水溶液的pH值为12-13;

和/或步骤C中所述浸润时间为1-5min,所述反应时间为30-80s,所述烘干为在30-80℃烘箱中热处理1-5min。

一种钷系均相催化剂的制备方法及其在异植物醇合成中的应用

技术领域

[0001] 本发明涉及化学合成技术领域,特别是涉及一种钷系均相催化剂的制备方法、以及该钷系均相催化剂在异植物醇合成中的应用。

背景技术

[0002] 异植物醇是由四个异戊二烯分子首尾相接而构成的双萜类的二十碳不饱和烯叔醇,纯净的异植物醇为无色油状液体,可燃烧,不溶于水,易溶于醇、酮等有机溶剂,是生产维生素E的主要原料。现有异植物醇的合成方法一般是:去氢异植物醇在Lindlar催化剂的非均相催化作用下选择性加氢,然后过滤进行催化剂的回收套用,反应液通过精馏得到异植物醇。

[0003] 现有合成异植物醇的工艺路线存在以下不足:间歇反应连续性和稳定性差,反应产物中过氢及脚料率高;非均相催化剂活性较低,且主催化剂易脱落而失活,寿命较低;若改用均相催化剂,则存在催化剂分离回收困难的问题,需要筛选或者开发高效的分离系统。

[0004] 因此,如何提供一种均相催化剂以及采用该均相催化剂制备异植物醇的连续合成路线是本领域技术人员亟需解决的问题。

发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明提供了一种钷系均相催化剂的制备方法,并将该钷系均相催化剂应用在异植物醇的合成中,以解决现有异植物醇合成工艺反应的稳定性差、效率较低,以及催化剂活性低、回收利用难的问题。

[0006] 为了解决上述技术问题,本发明采用如下技术方案:

[0007] 一方面,本发明提供了一种钷系均相催化剂的制备方法,所述催化剂是以PEG修饰的PAMAM树枝状大分子PAMAM-PEG为配体、以钷为活性组分,经过络合反应制备而成。

[0008] 优选的,在上述钷系均相催化剂的制备方法中,包括以下步骤:

[0009] (1)取PAMAM-PEG配体溶于有机溶剂,进行磁力搅拌和冷凝回流,得到配体溶液;

[0010] (2)在所述配体溶液中滴加 $PbCl_2$ 溶液进行络合反应,反应结束后对反应混合物进行冷却、抽滤、洗涤,得到晶体产物;

[0011] (3)将所述晶体产物进行干燥,即得钷系均相催化剂。

[0012] 优选的,在上述钷系均相催化剂的制备方法中,PAMAM-PEG配体与氯化钷的质量比为(1-1.2):(0.2-0.5)。

[0013] 优选的,在上述钷系均相催化剂的制备方法中,步骤(1)中所述有机溶剂为无水甲醇,且PAMAM-PEG配体与所述有机溶剂的比例为(0.5-1.5)g:25ml。

[0014] 优选的,在上述钷系均相催化剂的制备方法中,步骤(1)中所述磁力搅拌在惰性气体保护下进行,且搅拌温度为20-50℃,搅拌时间为5-20min。

[0015] 优选的,在上述钷系均相催化剂的制备方法中,所述 $PbCl_2$ 溶液由氯化钷溶于有机

溶剂中制备而成；

[0016] 进一步优选的，所述有机溶剂为无水甲醇，且氯化钼与所述有机溶剂的比例为(0.1-0.5)g:25ml。

[0017] 进一步优选的，所述有机溶剂为无水甲醇，步骤(2)中所述络合反应时间为12-36h，反应温度为20-50℃。

[0018] 优选的，在上述钼系均相催化剂的制备方法中，步骤(3)中所述干燥是在50-80℃真空干燥5-15h后，于(-10)-(-30)℃冷冻干燥15-32h；

[0019] 进一步优选的，步骤(3)中所述干燥是在60℃真空干燥10h后，于-20℃冷冻干燥24h。

[0020] 另一方面，本发明还提供了一种由上述方法制备得到的钼系均相催化剂在异植物醇合成中的应用，包括以下步骤：

[0021] S1.以溶于有机溶剂的去氢异植物醇为原料，加入所述钼系均相催化剂、硫醚抑制剂，进行充分混合后进入多釜串联反应釜连续加氢；

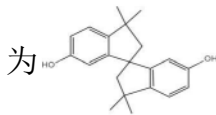
[0022] S2.连续加氢反应结束后，对反应液进行膜分离处理，即可。

[0023] 优选的，在上述钼系均相催化剂在异植物醇合成中的应用中，所述钼系均相催化剂的添加量为去氢异植物醇质量的0.5%-2%；所述硫醚抑制剂(含1%wt硫醚)的添加量为催化剂质量的2-5倍，且所述硫醚抑制剂中硫醚含量为1%。

[0024] 优选的，在上述钼系均相催化剂在异植物醇合成中的应用中，所述连续加氢反应在600-800r/min的转速下进行，且反应温度为80-100℃，停留时间为8-15h。

[0025] 优选的，在上述钼系均相催化剂在异植物醇合成中的应用中，步骤S2中，所述膜分离过程采用的是经扭曲结构单体修饰的高选择性聚哌嗪酰胺纳滤膜。

[0026] 优选的，在上述钼系均相催化剂在异植物醇合成中的应用中，所述扭曲结构单体



[0027] 优选的，在上述钼系均相催化剂在异植物醇合成中的应用中，所述经扭曲结构单体修饰的高选择性聚哌嗪酰胺纳滤膜的制备方法包括以下步骤：

[0028] A.将聚砜基膜浸润后吹干，采用单宁酸-铁改性液对聚砜基膜进行亲水改性，得到mPSF；

[0029] B.将所述扭曲结构单体加入二硫代氨基甲酸甲基哌啶水溶液中，搅拌溶解，得到mPIP溶液；

[0030] C.将所述mPIP溶液倒在所述mPSF表面浸润后吹干，继续将均苯三酰氯的正己烷溶液倒在膜表面进行反应，反应结束后经洗涤、烘干，即得聚哌嗪酰胺纳滤膜。

[0031] 进一步地，步骤A中所述亲水改性是将单宁酸-铁改性液倒在聚砜基膜表面沉积5-20min；

[0032] 和/或步骤B中所述二硫代氨基甲酸甲基哌啶水溶液的pH值为12-13；

[0033] 和/或步骤C中所述浸润时间为1-5min，所述反应时间为30-80s，所述烘干为在30-80℃烘箱中热处理1-5min。

[0034] 优选的，在上述钼系均相催化剂在异植物醇合成中的应用中，步骤S2中经过膜分

离处理后,异植物醇透过膜,所述钯系均相催化剂、少量过氢及脚料等副产物被截留,截留液回流至反应初始阶段继续进行催化反应。

[0035] 本发明提供了一种钯系均相催化剂的制备方法及该催化剂在异植物醇合成中的应用,与现有技术相比,其有益效果在于:

[0036] (1) 本发明提供了一种新的均相加氢催化剂以替代传统的非均相钯炭催化剂,钯系均相催化剂以PEG修饰的PAMAM树枝状大分子为配体,以钯为活性组分制备而成,产品收率达到85%左右,其易溶于乙醇,且选择性好、活性组分不易脱落,活性高;

[0037] (2) 本发明在异植物醇合成过程中采用多釜串联连续加氢替代传统的间歇釜加氢,提高了反应的稳定性和效率,过氢及脚料率降低;

[0038] (3) 本发明采用一种新的经扭曲结构单体修饰的高选择性聚哌嗪酰胺纳滤膜,实现均相催化剂与产物的选择性分离,该修饰单体的刚性和扭曲结构赋予了膜良好的选择性、通量和使用寿命;采用膜分离技术提纯异植物醇以替代传统的复杂后处理装置,简化了工艺流程;

[0039] (4) 本发明实现了催化剂的回收利用,节省催化剂成本,并且边反应边过膜的方式可以实现去氢异植物醇的充分加氢,有效降低系统胶料率和过氢异植物醇的含量。

附图说明

[0040] 图1是本发明钯系均相催化剂的合成过程;

[0041] 图2是本发明扭曲结构单体的结构示意图;

[0042] 图3是本发明经扭曲结构单体修饰的高选择性聚哌嗪酰胺纳滤膜的合成机理示意图;

[0043] 图4是本发明经扭曲结构单体修饰的高选择性聚哌嗪酰胺纳滤膜的合成过程示意图。

具体实施方式

[0044] 下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0045] 实施例1

[0046] 本实施例提供了一种钯系均相催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0047] (1) 取1.1g PAMAM-PEG配体溶于25ml无水甲醇,加入三口圆底烧瓶中,进行磁力搅拌和冷凝回流,在30℃氮气保护下搅拌10min,得到配体溶液;

[0048] (2) 取0.333g氯化钯溶解于25ml无水甲醇中得到 $PbCl_2$ 溶液,然后采用恒压滴液漏斗缓慢滴加入三口圆底烧瓶内,反应24h后立即将反应混合物放入低温冷却槽中,抽滤并用少量无水甲醇进行多次洗涤,得到晶体产物;

[0049] (3) 将所述晶体产物在60℃真空干燥后进行冷冻干燥,得到的棕灰色固体即为钯系均相催化剂A。

[0050] 实施例2

[0051] 本实施例提供了一种钚系均相催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0052] (1)取1.2g PAMAM-PEG配体溶于25ml无水甲醇,加入三口圆底烧瓶中,进行磁力搅拌和冷凝回流,在30℃氮气保护下搅拌10min,得到配体溶液;

[0053] (2)取0.5g氯化钚溶解于25ml无水甲醇中得到 $PbCl_2$ 溶液,然后采用恒压滴液漏斗缓慢滴加入三口圆底烧瓶内,反应12h后立即将反应混合物放入低温冷却槽中,抽滤并用少量无水甲醇进行多次洗涤,得到晶体产物;

[0054] (3)将所述晶体产物在60℃真空干燥后进行冷冻干燥,得到的棕灰色固体即为钚系均相催化剂B。

[0055] 实施例3

[0056] 本实施例提供了一种钚系均相催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0057] (1)取1g PAMAM-PEG配体溶于25ml无水甲醇,加入三口圆底烧瓶中,进行磁力搅拌和冷凝回流,在30℃氮气保护下搅拌10min,得到配体溶液;

[0058] (2)取0.2g氯化钚溶解于25ml无水甲醇中得到 $PbCl_2$ 溶液,然后采用恒压滴液漏斗缓慢滴加入三口圆底烧瓶内,反应24h后立即将反应混合物放入低温冷却槽中,抽滤并用少量无水甲醇进行多次洗涤,得到晶体产物;

[0059] (3)将所述晶体产物在60℃真空干燥后进行冷冻干燥,得到的棕灰色固体即为钚系均相催化剂C。

[0060] 实施例4

[0061] 本实施例提供了一种采用上述钚系均相催化剂合成异植物醇的方法,包括以下步骤:

[0062] S1.将去氢异植物醇与乙醇等质量混合,加入去氢异植物醇质量1%的钚系均相催化剂A溶解,再加入3倍催化剂质量的硫醚抑制剂,原料液经混合器进行充分混合后进入多釜串联反应釜连续加氢,氢气从塔底通入,在80℃、600r/min的搅拌转速下,进行10h停留时间的连续反应后,所得到的反应液进行后续的膜分离处理;

[0063] S2.反应液进入膜分离装置,膜是经扭曲结构单体修饰的高选择性聚哌嗪酰胺纳滤膜,在1MPa的压力驱动下,异植物醇透过膜,而催化剂及少量过氢、脚料等副产物被截留,截留液回流至初始反应阶段继续进行催化反应。

[0064] 具体的,如图4所示,经扭曲结构单体修饰的高选择性聚哌嗪酰胺纳滤膜由如下方法制备而成:将聚砜PSF基膜浸泡在去离子水中过夜以浸润清洁膜孔,然后将PSF基膜固定于板框用风刀吹干;配制TA-Fe改性液(TA:0.3mg/mL; $FeCl_3 \cdot 6H_2O$:0.2mg/mL),将其倒在PSF基膜表面沉积10min进行亲水改性,记为mPSF;

[0065] 配制0.5%w/v的PIP水溶液,用1mol/L的NaOH水溶液调节pH至13,然后取0.025g的扭曲结构单体加入pH为13的PIP水溶液中,充分搅拌溶解,得到mPIP溶液;

[0066] 将基膜固定于板框用风刀吹干,随后将mPIP溶液倒在基膜表面浸泡3min,然后倒掉水相并用风刀吹干,将浓度为0.5%w/v的TMC正己烷溶液倒在膜表面反应50s,然后倒掉有机相并用正己烷冲洗一遍以除去表面未反应的有机相单体,将制备的纳滤膜在60℃烘箱中热处理2min,得到经扭曲结构单体修饰的高选择性聚哌嗪酰胺纳滤膜,将其储存于去离子水中即可。

[0067] 如图3所示,为经扭曲结构单体修饰的高选择性聚哌嗪酰胺纳滤膜的合成机理示

意图,制膜过程中,在水相溶液中加入一定量的扭曲结构单体,将该水相溶液与有机相溶液进行界面聚合反应成膜,该单体的刚性和扭曲结构赋予了膜良好的选择性、通量和使用寿命。

[0068] 实施例5

[0069] 本实施例提供了一种采用上述钯系均相催化剂合成异植物醇的方法,包括以下步骤:

[0070] S1.将去氢异植物醇与乙醇等质量混合,加入去氢异植物醇质量0.5%的钯系均相催化剂B溶解,再加入3倍催化剂质量的硫醚抑制剂,原料液经混合器进行充分混合后进入多釜串联反应釜连续加氢,氢气从塔底通入,在100℃、600r/min的搅拌转速下,进行10h停留时间的连续反应后,所得到的反应液进行后续的电影分离处理;

[0071] S2.同实施例4。

[0072] 实施例6

[0073] 本实施例提供了一种采用上述钯系均相催化剂合成异植物醇的方法,包括以下步骤:

[0074] S1.将去氢异植物醇与乙醇等质量混合,加入去氢异植物醇质量2%的钯系均相催化剂C溶解,再加入4倍催化剂质量的硫醚抑制剂,原料液经混合器进行充分混合后进入多釜串联反应釜连续加氢,氢气从塔底通入,在80℃、600r/min的搅拌转速下,进行8h停留时间的连续反应后,所得到的反应液进行后续的电影分离处理;

[0075] S2.同实施例4。

[0076] 实施例7

[0077] 本实施例提供了一种采用上述钯系均相催化剂合成异植物醇的方法,包括以下步骤:

[0078] S1.将去氢异植物醇与乙醇等质量混合,加入去氢异植物醇质量1%的钯系均相催化剂B溶解,再加入3倍催化剂质量的硫醚抑制剂,原料液经混合器进行充分混合后进入多釜串联反应釜连续加氢,氢气从塔底通入,在80℃、600r/min的搅拌转速下,进行8h停留时间的连续反应后,所得到的反应液进行后续的电影分离处理;

[0079] S2.同实施例4。

[0080] 实施例8

[0081] 本实施例提供了一种采用上述钯系均相催化剂合成异植物醇的方法,包括以下步骤:

[0082] S1.将去氢异植物醇与乙醇等质量混合,加入去氢异植物醇质量1%的钯系均相催化剂C溶解,再加入3倍催化剂质量的硫醚抑制剂,原料液经混合器进行充分混合后进入多釜串联反应釜连续加氢,氢气从塔底通入,在80℃、600r/min的搅拌转速下,进行8h停留时间的连续反应后,所得到的反应液进行后续的电影分离处理;

[0083] S2.同实施例4。

[0084] 对比例1

[0085] 本对比例提供了一种异植物醇的合成方法,包括以下步骤:

[0086] 将去氢异植物醇与乙醇等质量混合,加入去氢异植物醇质量0.5%的Lindlar催化剂,再加入3倍催化剂质量的1%硫醚抑制剂,在压力2.5MPa高压反应釜内间歇加氢,在80

℃、600r/min的搅拌转速下,反应6h出料。

[0087] 针对实施例4-8及对比例1合成异植物醇的过程进行相关检测,测试结果参见表1。

[0088] 表1测试结果

[0089]

	主含量%	残留量%	过氢率%	脚料率%
对比例1	93.4898	3.0710	0.5341	2.027
实施例4	96.4886	0.9365	0.2849	1.5432
实施例5	95.9532	1.5648	0.3654	1.9365
实施例6	96.2345	1.2549	0.3025	1.6521
实施例7	95.4321	0.6541	0.5014	1.8406
实施例8	95.5421	1.5234	0.4521	1.9416

[0090] 由上表可知,相较传统的非均相催化加氢制备异植物醇,本发明采用钨系均相催化剂合成异植物醇的方法可有效降低反应产物中过氢及脚料率。

[0091] 本说明书中各个实施例采用递进的方式描述,每个实施例重点说明的都是与其他实施例的不同之处,各个实施例之间相同相似部分互相参见即可。对于实施例公开的方案而言,由于其与实施例公开的方法相对应,所以描述的比较简单,相关之处参见方法部分说明即可。

[0092] 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。

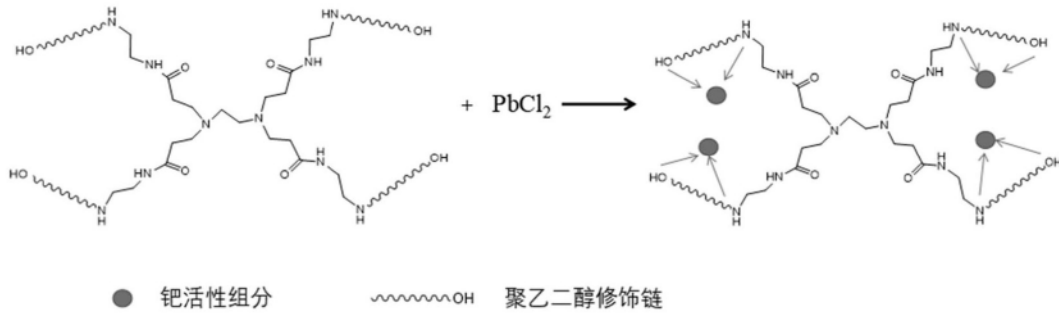


图1

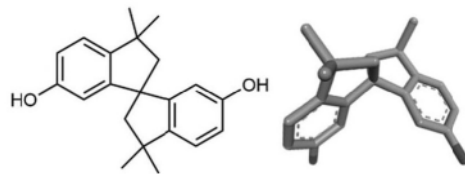


图2

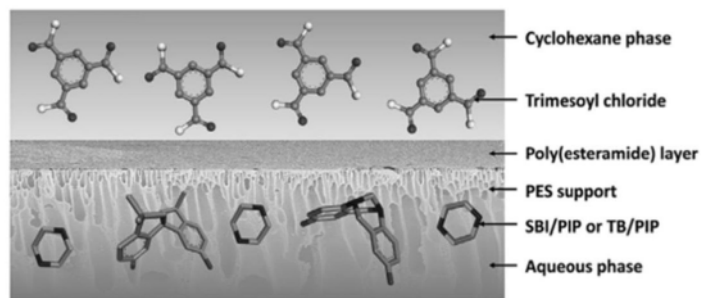


图3

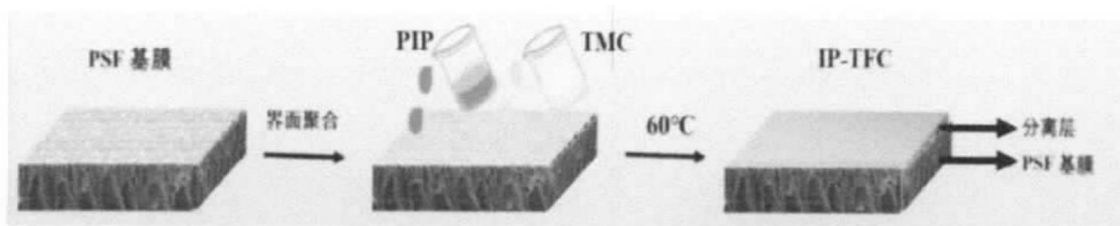


图4