

文章编号: 1674-2869(2016)02-0133-06

一种由2-辛烯制备正壬醇的工艺

曾天宇¹, 杨海涛¹, 舒畅², 张志鹏², 奚强^{2*}

1. 武汉工程大学化工与制药学院, 湖北 武汉 430074;

2. 武汉工程大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430074

摘要:以2-辛烯及合成气为原料, 甲苯为溶剂, 乙酰丙酮二羰基铑与三齿膦配体形成的络合物为催化剂, 经氢甲酰化反应合成了中间产物正壬醛; 正壬醛经兰尼镍氢化还原制得正壬醇。确定了催化剂的用量、反应温度和反应压力等的最佳工艺条件。结果表明: 对于氢甲酰化反应, 当底物质量分数为30%, 催化剂(以铑计)用量为底物质量的0.2%, 乙酰丙酮二羰基铑、三齿膦配体摩尔投料比为1:4, 合成气充入压力为1 MPa, 反应温度为120 ℃时, 2-辛烯转化率可达80%, 产物中正壬醛比例可占98.3%; 加氢还原反应中, 催化剂的用量为底物质量的3.0%, 氢气压力为4 MPa, 120 ℃反应3 h, 正壬醛转化率可达99.8%。目标产物经核磁共振氢谱、碳谱进行了表征。

关键词: 2-辛烯; 合成气; 正壬醛; 正壬醇

中图分类号: O623.5

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2016.01.006

Preparation of N-Nonanol by 2-Octene

ZENG Tianyu¹, YANG Haitao¹, SHU Chang², ZHANG Zhipeng², XI Qiang^{2*}

1. School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

Abstract: N-nonanol was synthesized by two reactions of hydroformylation and hydrogenation, using 2-octene as the raw materials. The intermediate product N-nonanal was prepared with hydroformylation using 2-octene and syngas as starting materials, toluene as solvent and the complex of dicarbonyl(2,4-pentanedionato)rhodium with tridentate phosphorodiamidite ligand as catalyst. N-nonanal was reduced by Raney-Ni to get the final product N-nonanol. The effects of the amount of catalyst, reaction temperature and reaction pressure on the optimum reaction conditions were explored. In hydroformylation reaction, the conversion ratio of 2-octene is up to 80% and the ration of N-nonanal is 98.3% at the concentration of substrate of 30%, mass ratio of catalyst(as rhodium) to substrate of 0.2%, molar ratio of dicarbonyl(2,4-pentanedionato)rhodium to tridentate phosphorodiamidite ligand of 1:4, syngas pressure of 1MPa and reaction temperature of 120 ℃; In hydrogenation reaction, the conversion ratio of N-nonanal is 99.8% at the mass ratio of catalyst to N-nonanal of 3.0%, hydrogen pressure of 4 Mpa, reaction temperature of 120 ℃ and reaction time of 3 h. The final product was characterized by nuclear magnetic resonance hydrogen spectrum and nuclear magnetic resonance carbon spectrum.

Keywords: 2-octene; synthetic gas; N-nonanal; N-nonanol

1 引言

烯烃与CO/H₂催化加成的氢甲酰化反应是工业上合成醛、醇的重要方法^[1]。内烯烃氢甲酰化制

备醛, 由于内烯烃空间位阻较大, 氢甲酰化反应较难进行, 内烯烃的氢甲酰化反应是目前兴起的研究热点^[2]。以2-辛烯为主要原料经两步反应制备的正壬醇在工业上具有重要的用途: 其可用于制造增塑

收稿时间: 2015-09-21

作者简介: 曾天宇, 硕士研究生. E-mail: 253834660@qq.com

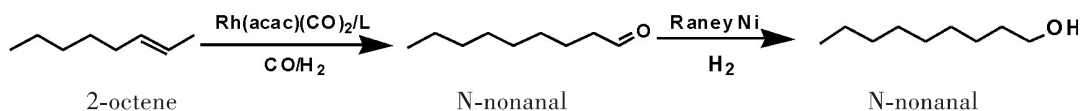
*通讯作者: 奚强, 博士, 教授. E-mail: xiqiang_1964@yahoo.com.cn

剂、表面活性剂、稳定剂、消泡剂、玫瑰香精与食品香精等^[3]。中间产物正壬醛在工业上作为香料具有极高的市场价值。

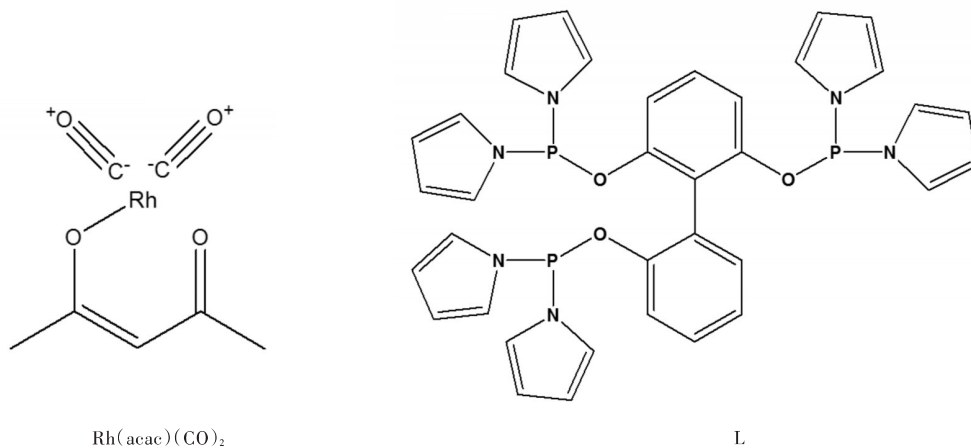
现有的文献报道由1-辛烯合成正壬醇的方法^[4-6]主要为采用一锅式的方式由1-辛烯直接制备正壬醇,但1-辛烯这类端烯烃制备复杂,价格昂贵。而2-辛烯多为工业副产物,以2-辛烯为原料制

备正壬醇还未见有文献报道。

本实验首次以2-辛烯与合成气CO/H₂为原料,采用乙酰丙酮二羰基铑与三齿膦配体形成的络合物^[7]为催化剂实现氢甲酰化反应,以兰尼镍为氢化催化剂实现醛加氢还原反应^[8],制备了正壬醇。合成路线如下:



上式中Rh(acac)(CO)₂为乙酰丙酮二羰基铑, L为三齿膦配体。结构式分别为:



2 实验部分

2.1 仪器及试剂

DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器,巩义市予华仪器有限公司生产;2XZ型双级旋片式真空泵,巩义市予华仪器有限公司生产;气相色谱仪,北京东西分析仪器有限公司生产;500 mL可调速不锈钢高压反应釜,威海新元化工设备有限公司生产。

2-辛烯,甲苯,乙酰丙酮二羰基铑为国药集团化学试剂有限公司提供;三齿膦配体为武汉大学提供;兰尼镍自制,氢气(纯度:99.999%)为武汉翔云气体有限公司提供;合成气(CO/H₂为1:1,纯度99.9%)为武汉双龙气体有限公司提供。

2.2 正壬醛的合成

在放有磁子的250 mL三口烧瓶中,加入50 mL溶解有1.526 g三齿膦配体的甲苯溶液,50 mL溶解有143.0 mg Rh金属络合物的甲苯溶液,室温搅拌5 min后转移至可调速不锈钢高压反应釜内。向釜内加入100 mL 2-辛烯和150 mL甲苯。N₂置换

釜内空气3次,随后通入CO/H₂至1 MPa,油浴加热到120 ℃,搅拌反应20 h,冰水浴冷却。经气相检测,2-辛烯转化率为80%,产物中正壬醛质量分数占98.3%。将所得反应液在氮气的保护下,经减压蒸馏去除溶剂甲苯和未反应的2-辛烯,得到质量分数为98.4%的正壬醛56.90 g。

2.3 正壬醇的合成

将56.90 g正壬醛和1.707 g的兰尼镍加入到可调速不锈钢高压反应釜中,通入N₂除去釜内空气,随后通入氢气至4 MPa。油浴加热到120 ℃,搅拌反应4 h,冰水浴冷却。过滤,滤液经减压蒸馏,得到质量分数99.9%的正壬醇52.13 g。两步反应总收率为72.9%。

2.4 催化剂的套用

向1.2中氮气保护下经减压蒸馏所得到的残液中加入100 mL 2-辛烯,250 mL甲苯,0.36 g叔丁醇钾,将反应液转移至可调速不锈钢高压反应釜内。用N₂置换釜内空气3次,随后通入CO/H₂至1 MPa。油浴加热到120 ℃,反应20 h后,冰水浴冷却,充入氮气,减压蒸馏分离出产物,残液继续套用。

3 结果与讨论

3.1 氢甲酰化催化剂中金属与配体的摩尔比对2-辛烯氢甲酰化反应的影响

催化剂用量(以Rh计)为底物质量的0.2%,反应时间为20 h,反应温度为120 ℃,反应压力为1 MPa,改变金属与配体的摩尔比,考察了催化剂对2-辛烯氢甲酰化反应的影响。见图1。

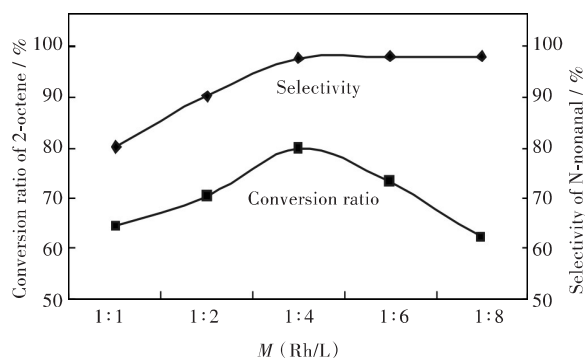


图1 催化剂中金属(Rh)与配体(L)的摩尔比对2-辛烯氢甲酰化反应的影响

Fig. 1 Effect of Rh/L molar ratio on 2-octene hydroformylation

由图1可知,2-辛烯的转化率和正壬醛的选择性随着M(Rh/L)的增加而增加,但两者有区别。当M(Rh/L)为1:4时,2-辛烯的转化率增加到顶点,再增加配体的用量,转化率逐渐减小;对于选择性,当M(Rh/L)的比例为1:4时,继续增加配体的用量,正壬醛的选择性几乎不再增加。可能因为:配体浓度的增加,有利于金属与配体按缔合机理进行,使催化物种空间位阻增加从而提高了正壬醛的选择性^[9]。当配体浓度进一步增加,形成配位饱和催化物种,催化剂催化活性降低,使得转化率下降。由此可见M(Rh/L)最佳摩尔比为1:4。

3.2 反应温度对2-辛烯氢甲酰化反应选择性的影响

以催化剂用量(以Rh计)为底物质量的0.2%,反应时间为20 h, M(Rh/L)=1:4,反应压力为1 MPa,考察了反应温度对2-辛烯氢甲酰化反应产物正壬醛选择性的影响。结果见图2。

由图2可知,反应温度对2-辛烯氢甲酰化反应产物正壬醛的选择性影响较大。在80~120 ℃的温度区间内,其选择性随温度升高而升高,温度大于120 ℃时,选择性随温度的升高而降低。产生这一趋势的原因可能是:1)温度升高使得生成正、异构醛的活化能差异变小^[11];2)恒压下温度逐渐升高导致溶剂中合成气的溶解度减小,金属与配体

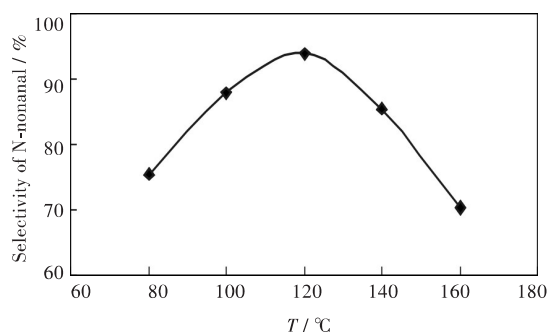


图2 反应温度对2-辛烯氢甲酰化反应选择性的影响

Fig. 2 Effect of reaction temperature on selectivity of n-nonyl alconyl

按缔合机理进行,形成的催化物种空间位阻逐渐增大,正壬醛的选择性相应增高,当温度继续升高,金属与配体形成配位饱和催化物种时,产物选择性也随之降低。故而产物选择性呈现出先增高后降低的趋势。由这一变化的趋势可知最佳反应温度为120 ℃。

3.3 反应压力对2-辛烯氢甲酰化反应的影响

以催化剂用量(以Rh计)为底物质量的0.2%,反应时间为20 h, M(Rh/L)=1:4,温度为120 ℃,考察反应压力对2-辛烯氢甲酰化反应的影响。结果见图3。

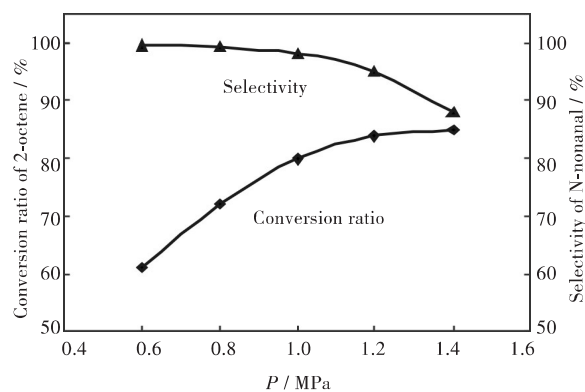


图3 反应压力对2-辛烯氢甲酰化反应的影响

Fig. 3 Effect of reaction pressure on 2-octene hydroformylation

由图3可知,合成气的充入压力对反应的转化率及选择性的影响均较大。其规律为:随着反应压力升高正壬醛选择性降低,2-辛烯转化率升高。产生这一趋势的可能原因是:在相同温度下,反应总压力的提高,相应的增加了体系中CO的分压与合成气在液相中的溶解度。对于选择性来说,体系中CO分压的增高,金属与配体按解离机理进行,有利于形成空间位阻较小的催化活性物种,因此产物正壬醛的选择性随总压的提高而逐渐下降。对于转化率来说,合成气在液相中的溶解度增大,使

得底物分子与合成气分子之间发生有效碰撞的几率增大,故而反应压力的升高对提高烯烃氢甲酰化反应的转化率有利。综合两种趋势来看,最佳反应压力为1 MPa。

3.4 氢甲酰化催化剂的循环使用

乙酰丙酮二羰基铑与三齿膦配体形成的络合物作为催化剂用于2-辛烯的氢甲酰化反应,在反应结束后,反应液于氮气的保护下,经减压蒸馏去除溶剂甲苯和未反应的2-辛烯得到残液。残液可直接用于下一批2-辛烯的氢甲酰化反应。

2-辛烯氢甲酰化反应催化剂套用实验结果如表1。

由表1可知,催化剂循环使用5次,其催化性能仍旧理想。在氢甲酰化反应过程中由于副反应的影响,反应液经酸值测定,有少量的酸产生。

表1 催化剂循环使用对氢甲酰化反应的影响

Tab. 1 Recycling of rhodium catalyst in 2-octene hydroformylation

entry	recycle times of catalyst/time	conversion/%	N-nonanol yield/%
1	1	80.8	98.3
2	2	78.7	98.1
3	3	79.1	97.4
4	4	76.3	97.7
5	5	79.2	98.0

3.5 反应压力对正壬醛转化率的影响

催化剂(兰尼镍)的用量为底物质量3.0%,反应温度120℃,考察了不同的反应压力对正壬醛转化率的影响。见图4。

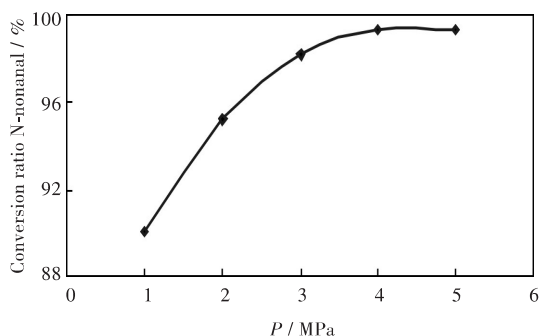


图4 反应压力对正壬醛转化率的影响

Fig. 4 Effect of reaction pressure on conversion rate of n-nonyl aldehyde

由图4可知,正壬醛转化率随着反应压力的增大而升高,在4 MPa时转化率为99.7%。继续升高压力,转化率基本不变。温度一定的情况下,随着反应压力的增大,氢气在反应液中的溶解度升高,增大了反应液中的有效碰撞频率,从而对提高转

化率起到促进作用。由此可见最佳反应压力为4 MPa。

3.6 反应温度对正壬醛转化率的影响

催化剂(兰尼镍)的用量为底物质量的3.0%,反应压力4 MPa,考察了不同的反应温度对正壬醇转化率的影响。见图5。

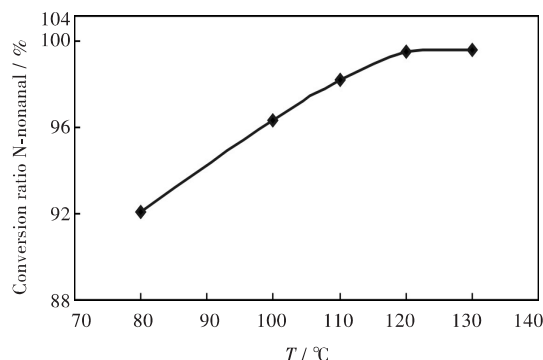


图5 反应温度对正壬醛转化率的影响

Fig. 5 Effect of reaction temperature on conversion rate of n-nonyl aldehyde

由图5可知,随着反应温度的升高,正壬醛的转化率逐渐增大,在120℃时转化率基本达到最大99.8%。反应温度的升高增加了催化剂和反应物分子的活性,加快反应速度,使转化率增加。因此最佳反应温度为120℃。

3.7 催化剂的用量对正壬醛转化率的影响

反应压力4 MPa,反应温度120℃,改变催化剂的用量。考察了不同的催化剂用量对正壬醛转化率的影响。见图6。

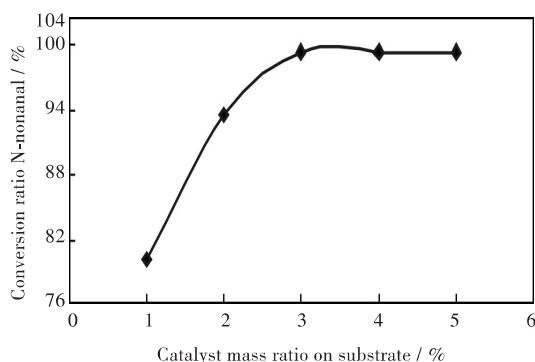


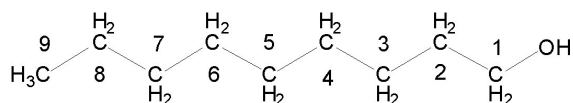
图6 催化剂的用量对正壬醛转化率的影响

Fig. 6 Effect of catalyst dosage on conversion rate of n-nonyl aldehyde

由图6可知,催化剂的用量为底物质量的3.0%时,转化率达到99.8%。增加催化剂的浓度,催化剂活性物种浓度也随之增加,从而加快了反应的进行。从图6趋势来看,催化剂浓度为底物质量的3.0%时最佳。

3.8 最终产物正壬醇的核磁共振氢谱和碳谱表征

将产物各位碳进行编号如下:



产物的 ^1H NMR(CDCl_3 , TMS, 400 MHz) 图谱如图7所示: 化学位移 δ 1.550 ~ 1.584 (^1H , —OH) 为羟基氢原子峰, 化学位移 δ 为 3.620 ~ 3.657 (^2H , —CH₂—) 为1号碳原子上两个氢原子峰, 化学

位移 δ 0.864 ~ 0.897 (^3H , —CH₃) 为9号碳原子上三个氢原子峰, 化学位移 δ 1.274 ~ 1.317 (^4H , —CH₂—) 为2~8号碳原子上十四个氢原子峰。

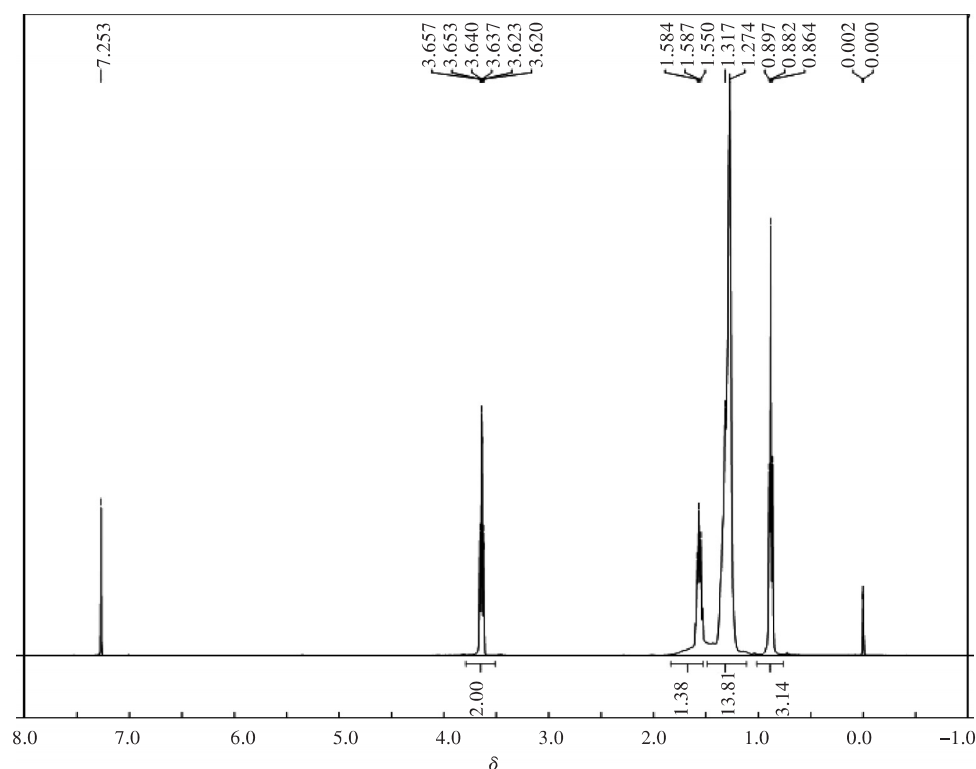


图7 最终产物的氢谱

Fig. 7 ^1H NMR of the final products

产物的 ^{13}C NMR(CDCl_3 , TMS, 100 MHz) 图谱如图8所示: 化学位移 δ 14.141 为端链甲基 (—CH₃)₉ 号碳原子峰, 化学位移 δ 63.087 为与羟基相连的亚甲基 (—CH₂—)₁ 号碳原子峰, 化学位移 δ 22.698 ~ δ 32.808 为碳链上其余亚甲基 (7 个峰, —CH₂—)₂—8 号碳原子峰。

由图7和图8综合来看, 最终产物即为目标产物正壬醇。

4 结 语

本实验首次以乙酰丙酮二羰基铈与三齿膦配体形成的络合物为催化剂, 2-辛烯与合成气 CO/H_2

为原料合成了正壬醛, 以兰尼镍为氢化催化剂实现了醛加氢还原反应, 制得正壬醇。得到各步反应的最佳反应条件: 对于氢甲酰化反应, 当底物质量分数为 30%, 催化剂 (以 Rh 计) 用量为底物质量的 0.2%, CO/H_2 充入压力为 1 MPa, 反应温度为 120 $^{\circ}\text{C}$ 时, 转化率可达 80% 产物中正壬醛比例可占 98.3%。对于加氢还原反应, 当催化剂的用量为底物质量的 3%, 反应压力为 4 MPa, 在反应温度为 120 $^{\circ}\text{C}$ 时, 转化率可达 99.8%。目标产物经核磁共振氢谱和碳谱进行了表征。该工艺具有操作简单, 未反应原料和催化剂可循环使用, 氢甲酰化产物正壬醛选择性高, 产品正壬醇纯度高等优点。

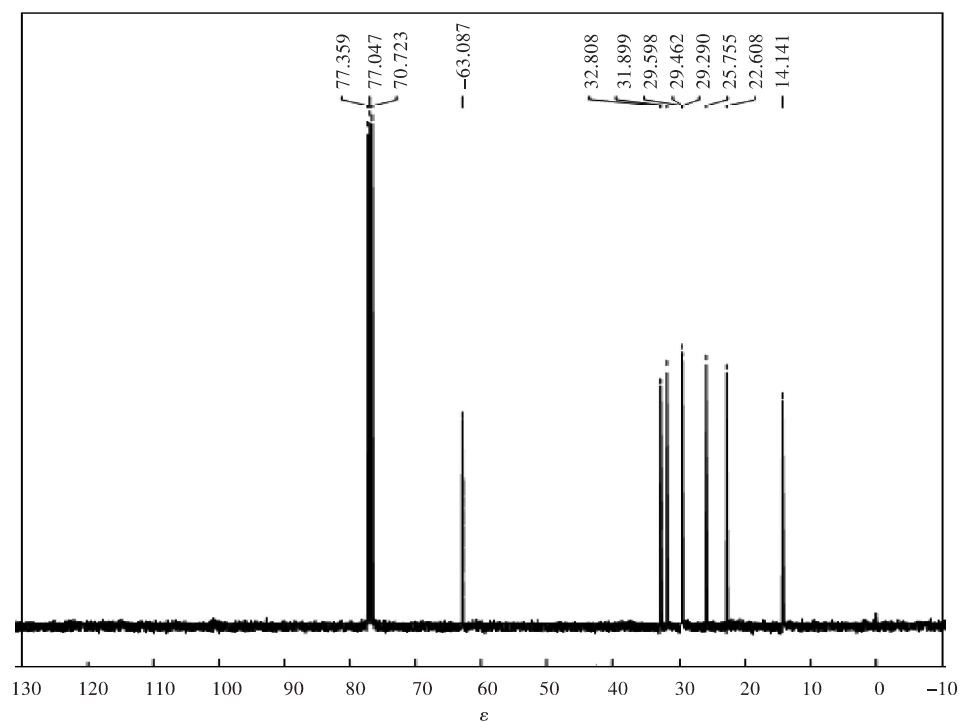


图8 最终产物的碳谱

Fig.8 ^{13}C NMR of the final products

致 谢

本研究得到了武汉大学陈才友博士的大力帮助,在此表示感谢!

参考文献:

- [1] 李靖,刁琰琰,闫瑞一,等. 烯烃氢甲酰化反应研究进展[J]. 工程研究, 2011, 3(2): 113-121.
LI J, DIAO Y Y, YAN R Y, et al. Progress in the research on olefin hydroformylation[J]. Journal of engineering studies, 2011, 3(2): 113-121.
- [2] 刘静雯,袁茂林,付海燕,等. 铑/双膦配体催化均相内烯烃氢甲酰化反应的研究进展[J]. 催化学报, 2009, 30(6): 577-586.
LIU J W, YUAN M L, FU H Y, et al. Progress of Rhodium/Diphosphine-Catalyzed homo-geneous hydroformylation of internal olefins[J]. Chinese journal of catalysis, 2009, 30(6): 577-586.
- [3] 赵建民. 高碳醇市场及其发展状况[J]. 化工科技市场, 2001(8): 9-13.
ZHAO J M. National production and market application of high alcohol[J]. Chemical technology market, 2001(8): 9-13.
- [4] YAMATO Y, KOHEI T, YOSHIYUKI T, et al. Tandem Isomerization/Hydroformylation/Hydrogenation of internal alkenes to n-Alcohols using Rh/Ru Dual- or Ternary-Catalyst Systems[J]. Journal of the american society, 2013, 135: 17393-17400.
- [5] WU L P, FLEISCHER I, JACKSTELL R, et al. Ru-

thenium-catalyzed hydroformylation/reduction of olefins to alcohols: extending the scope to internal alkenes[J]. Journal of the American society, 2013, 135: 14306-14311.

- [6] OLIVER D, CHRISTIAN M, DIETER V. "On-Water" rhodium-catalysed hydroformylation for the production of linear alcohols[J]. Catalysis science and technology, 2012(2): 773-777.
- [7] 张绪穆,陈才友. 新型三齿膦配体及其在线性氢甲酰化及类似反应中的应用: 中国, 102875599A[P]. 2013-01-16.
- [8] RAYMOND I, WILLIAM S. 3-Methyl-1, 5-pentane-diol[J]. Organic syntheses, 1954, 34: 71-73.
- [9] DEHPANDE R M, BHANAGE B M, DIVEKAR S S, et al. Solvent effects in hydroformylation of 1-octene using $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$: effect of PPh_3 addition on the rate of reaction[J]. Journal of molecular catalysis, 1993, 78: 37-40.
- [10] 张寿春,陈华,李瑞祥,等. 铑-膦配位催化烯烃氢甲酰化反应研究[J]. 化学研究与应用, 2001, 13(3): 273-276.
ZHANG S C, CHEN H, LI R X, et al. Hydroformylation of olefin catalyzed by rhodium-phosphine complexes[J]. Chemical research and application, 2001, 13(3): 273-276.
- [11] EVANS D, OSBORN J A, WILKINSON G. Hydroformylation of alkenes by use of rhodium complex catalysts[J]. Journal of the chemical society A, 1968, 12: 3133-3142.

本文编辑:张 瑞