

丁辛醇的合成

二、(丁)辛醇的合成

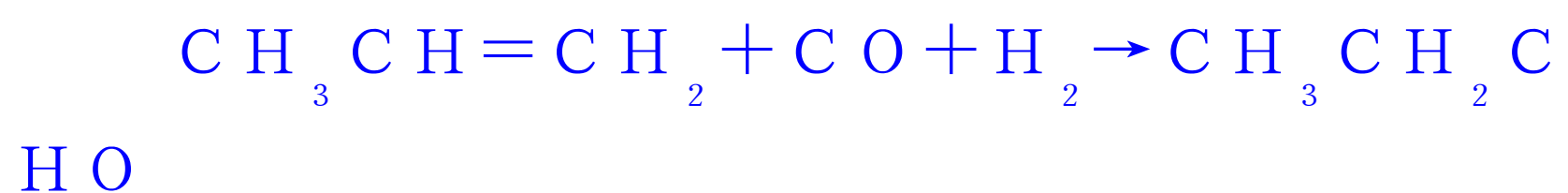
丁醇和辛醇(2-乙基己醇)是有机合成中间体,丁醇用作树脂、油漆和粘接剂的溶剂和制造增塑剂、消泡剂、洗涤剂、脱水剂和合成香料的原料;辛醇主要用于制造邻-二甲酸二辛酯、癸二酸二辛酯、磷酸三辛酯等增塑剂,还用作油漆颜料的分散剂、润滑油的添加剂、杀虫剂和印染等工业的消泡剂。

丁辛醇可用乙炔、乙烯或丙烯和粮食为原料进行生产。各种生产方法的简单过程如表5-5-01所示。

以乙烯为原料的乙醛缩合法步骤多,生产成本低,且有严重的汞污染。现在只有少数国家采用;以丙烯为原料的氢甲酰化法原料价格便宜,合成路线短,是目前生产丁醇和辛醇的主要方法。

以丙烯为原料经氢甲酰化生产丁醇和辛醇,主要包括下列3个反应过程:

a. 在金属羰基络合物催化剂作用下,丙烯氢甲酰化合成丁醛:



b. 丁醛在碱催化剂作用下缩合为辛烯醛:

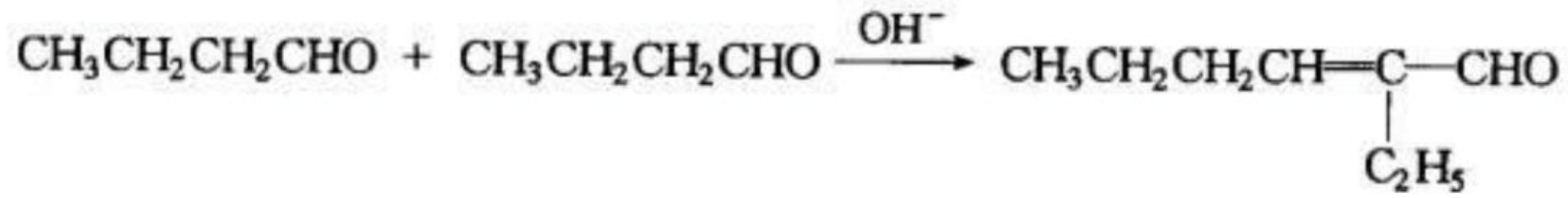
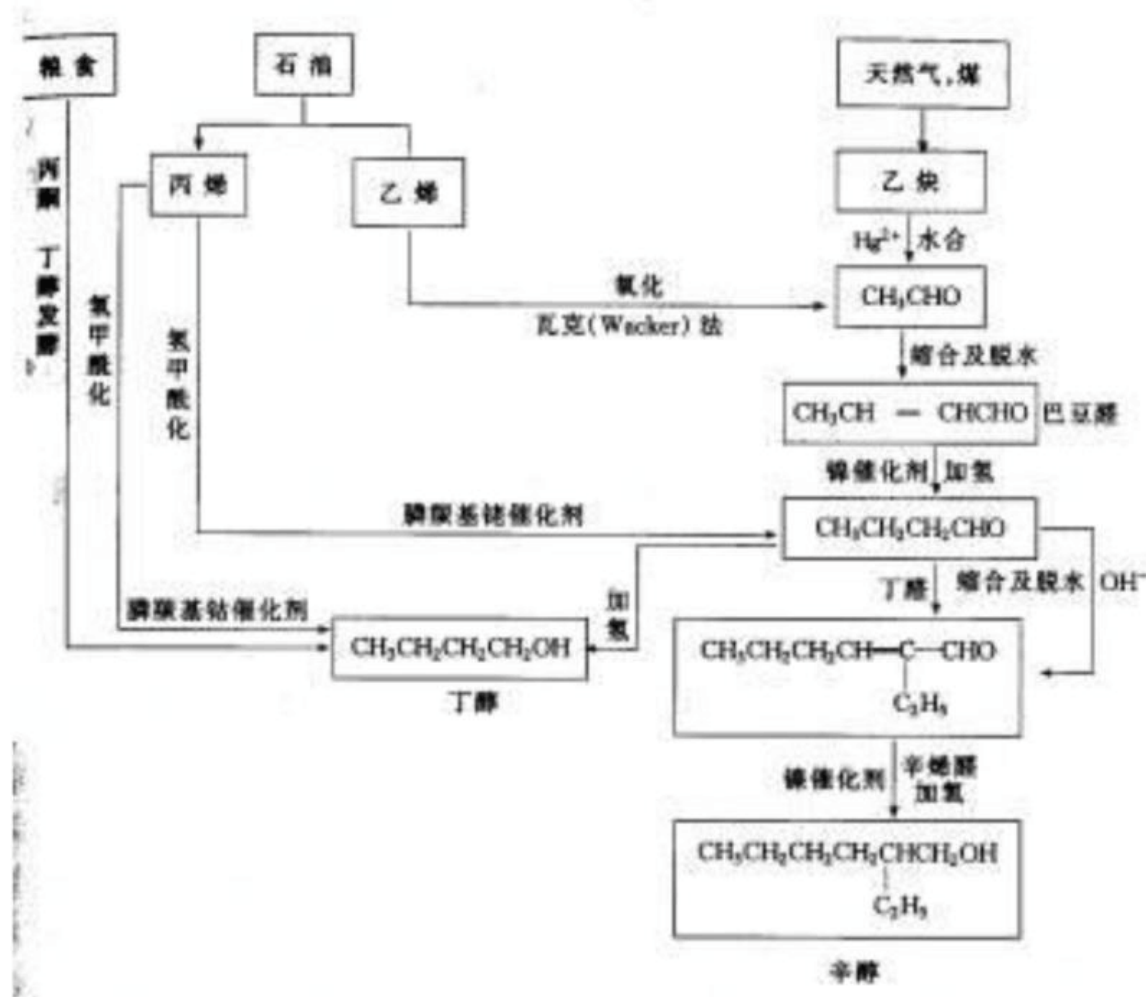
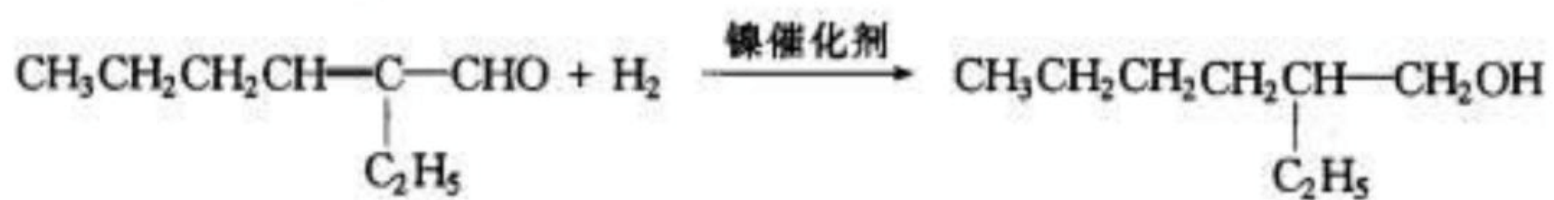


表5-5-01 丁辛醇的生产路线



c. 辛烯醛加氢合成2-乙基己醇



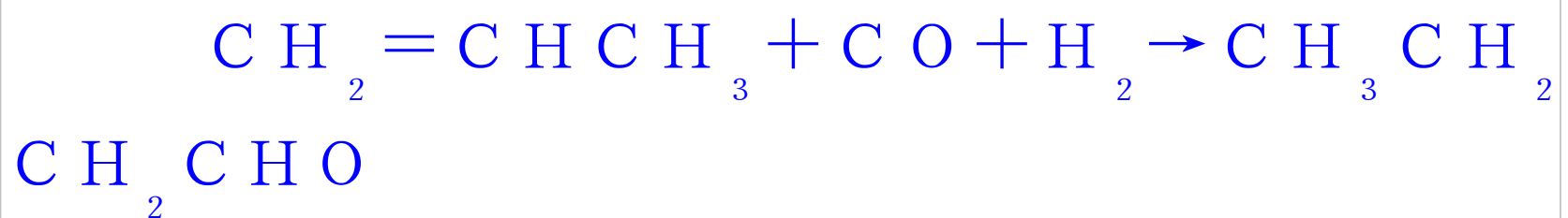
在反应(a)中,丙烯氢甲酰化有高压和低压二种方法,

低压法有一系列优点,为世界各国看好。

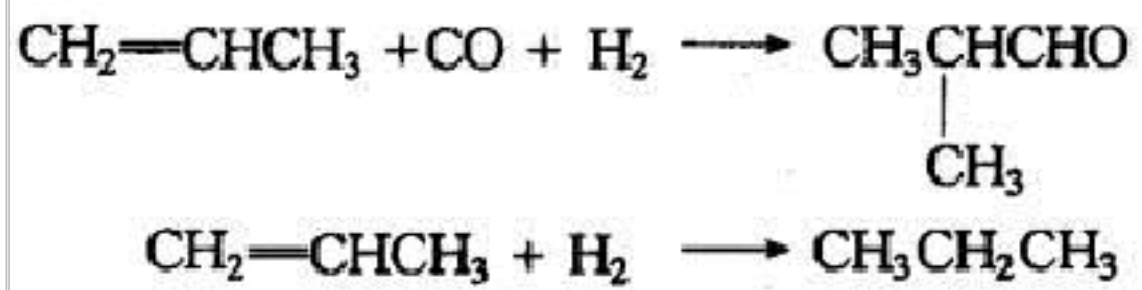
1. 正丁醛的制备

(1) 化学反应

主反应:

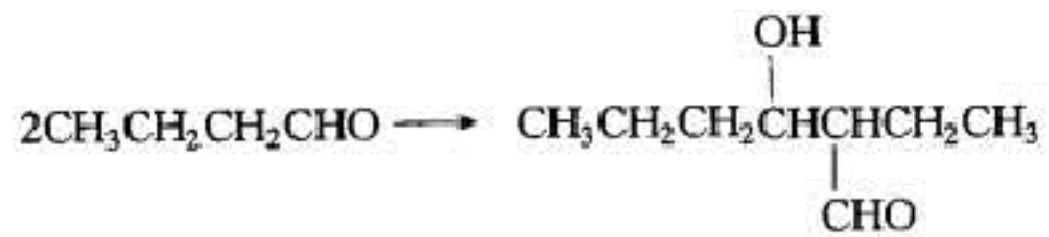


平行副反应:

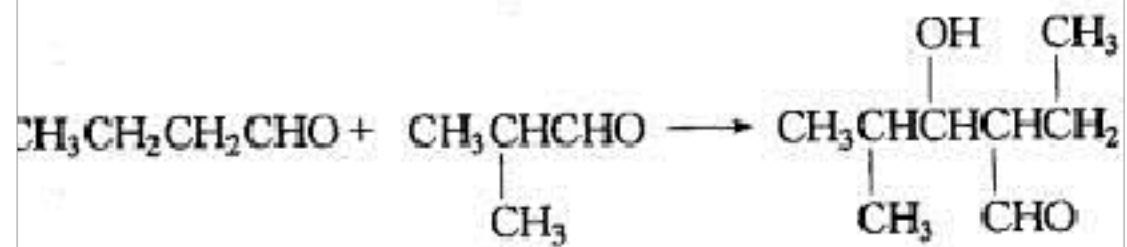


这两个反应是衡量催化剂选择性的重要指标。

连串副反应:

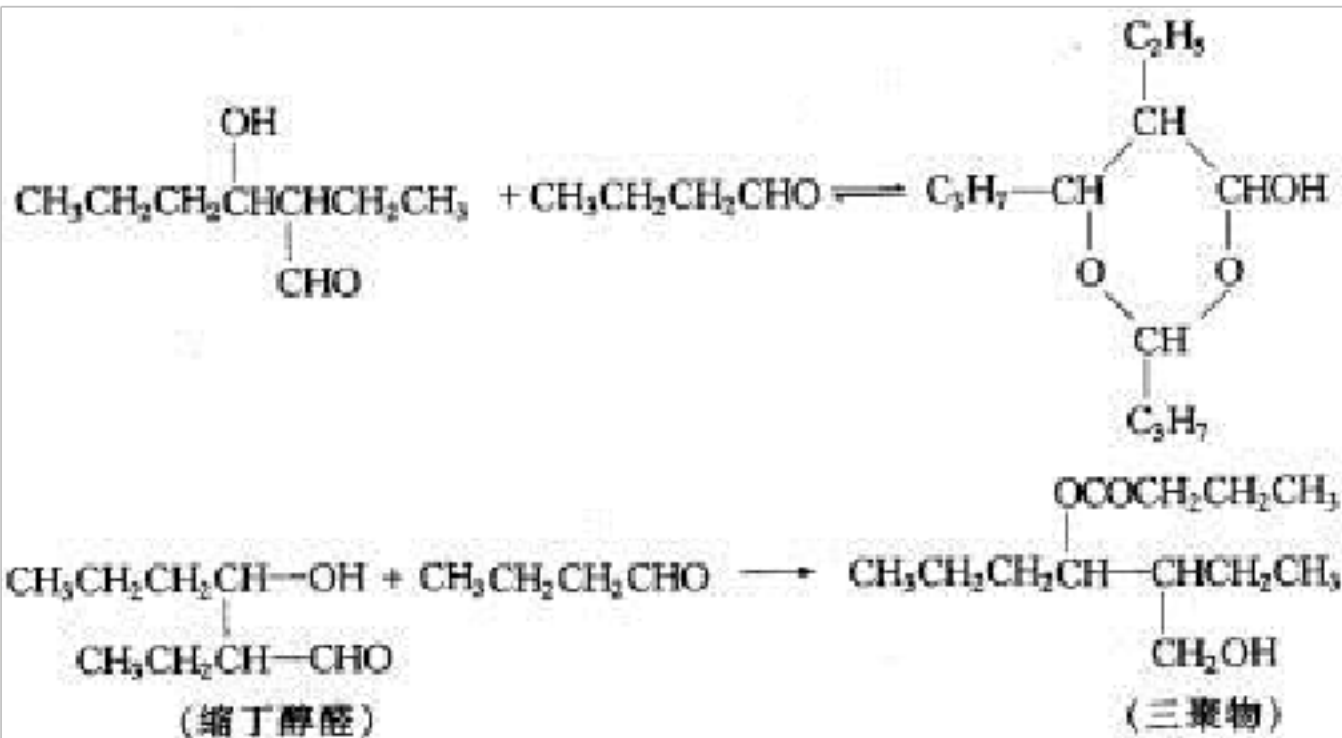


(缩丁醇醛)

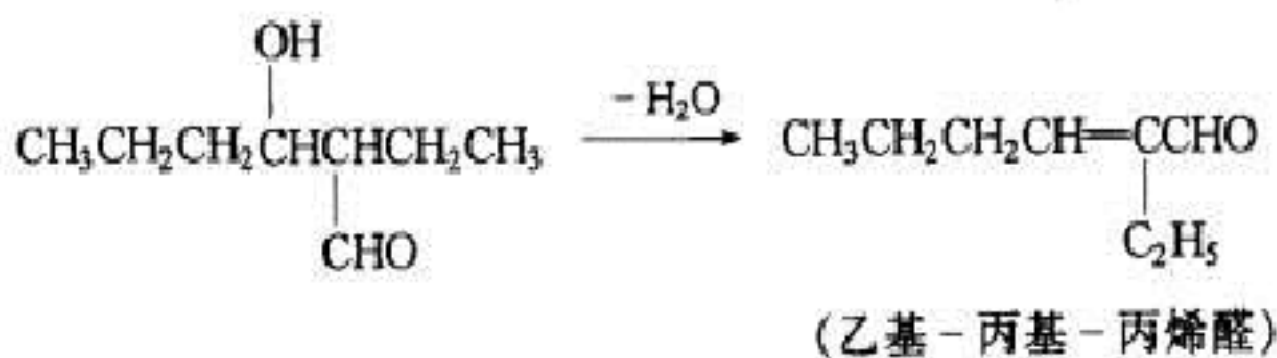


(缩丁醇醛)

当丁醛过量时,在反应条件下,缩丁醇醛又能与丁醛缩合,生成环状缩醛和链状三聚物:



缩丁醇醛很容易脱水生成另一种副产物烯醛:

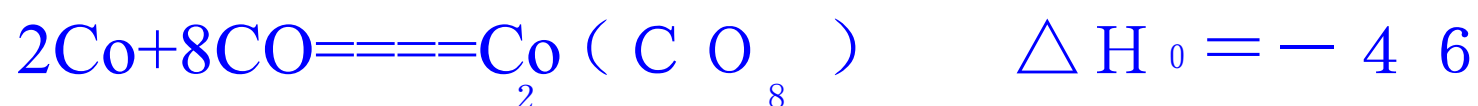


根据热力学研究,上述诸反应都为放热反应,平衡常数都很大,其中丙烯加氢生成丙烷和丙烯氢甲酰化生成异丁醛的两个副反应,平衡常数比主反应还大。因此,选择催化剂和控制合适的反应条件相当重要。

(2) 催化剂和催化机理 工业上采用的有羰基钴和羰基铑催化剂2种。

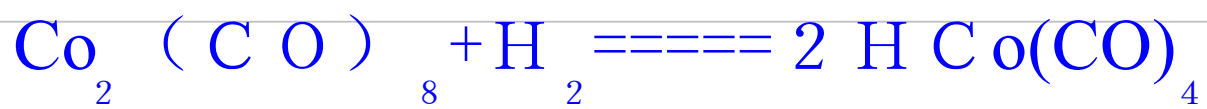
① 羰基钴和膦羰基钴催化剂 制作羰基钴的原料有金属钴、环烷酸钴、油酸钴、硬脂酸钴和醋酸钴等,采用上述钴盐的好处是它们易溶于原料烯烃和溶剂中,可使反应在均相系统内进行。

研究表明,氢甲酰化的催化活性物种是 $\text{HCo}(\text{CO})_4$,但它不稳定,容易分解,故用上述原料先制成 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$,再让它转化为 $\text{HCo}(\text{CO})_4$ 。例如在3~4MPa,135~150℃下反应液中的钴粉可发生以下反应生成 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$:



2 kJ/mol

然后再进一步与氢作用转化为 $\text{HCo}(\text{CO})_4$



若以钴盐为原料,在反应液中, Co_2^{+} 先由 H_2 还原为零价钴,然后按上述反应过程转化为活性物种 $\text{HCo}(\text{CO})_4$ 。

反应系统中 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 和 $\text{HCo}(\text{CO})_4$ 的比例由反应温度和氢分压决定:

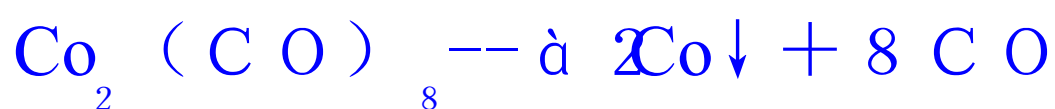
$$\frac{[\text{HCo}(\text{CO})_4]^2}{\text{Co}_2(\text{CO})_8} = K \cdot p_{\text{H}_2}$$

平衡常数 K 与温度的关系为:

$$K = 1.365 - 1900/T$$

在工业上采用的反应条件下,两者之间的比例大致相等。

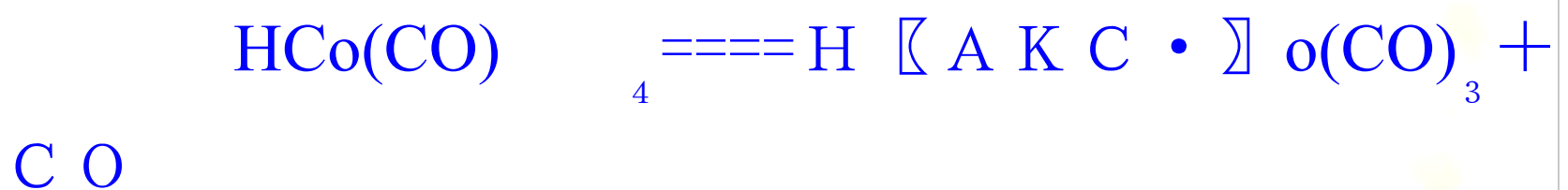
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 虽比 $\text{HCo}(\text{CO})_4$ 稳定,但在低 CO 分压下,也会发生分解:



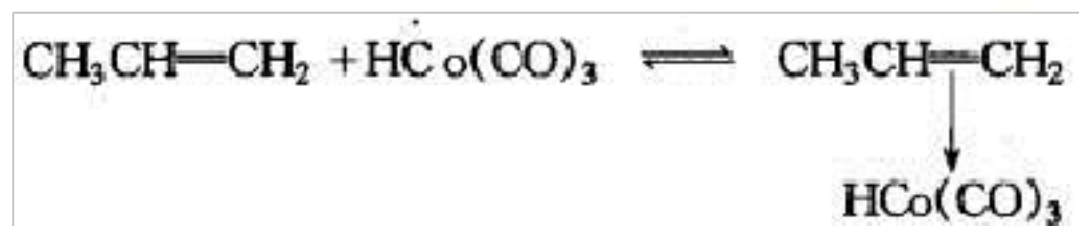
因此,保持一定的 CO 分压,不仅对氢甲酰化反应是必需的,对稳定催化体系同样也是必需的。为使 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 不分解,在操作条件下(140~180°C),CO 的分压因达到8MPa才行。

原料丙烯中有二氧化碳、水、氧等杂质会使金属钴钝化,为此要求氧含量<1%;某些硫化物如氧硫化碳(COS)、硫化氢、不饱和硫醚、硫醇、二硫化碳和元素硫等,会使催化剂中毒,为此要求原料中硫含量小于10 ppm。

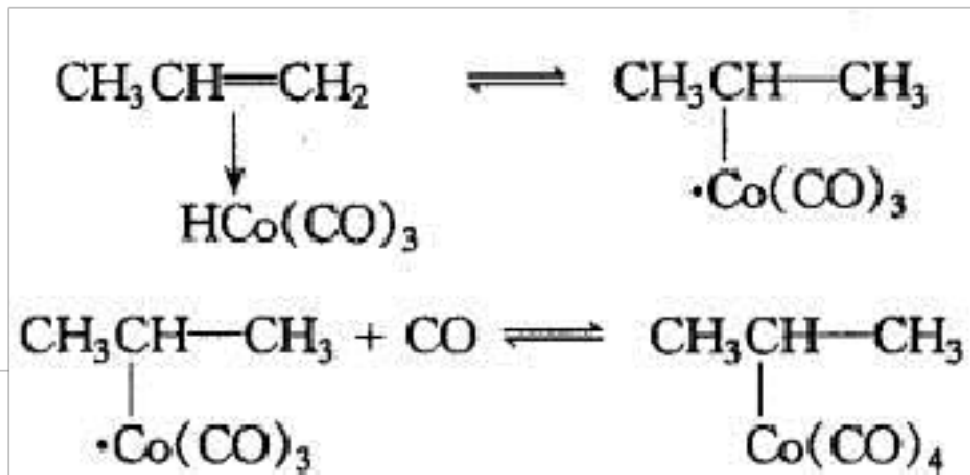
羰基钴参与氢甲酰化的机理可描述如下:



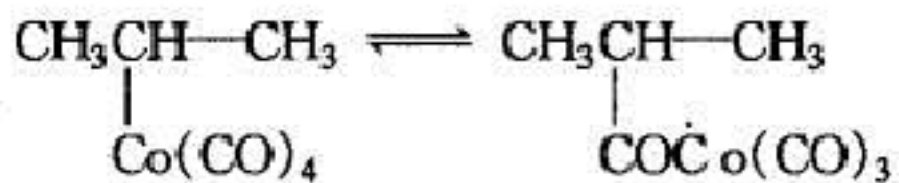
上列活性基团与烯烃配位生成 π -络合物。



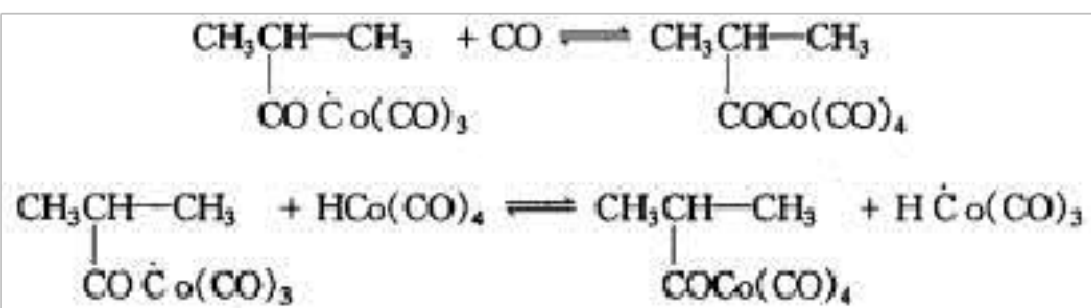
生成的 π -络合物转变为配位不饱和烷基三羰基钴,后者与 CO 结合生成烷基羰基钴:



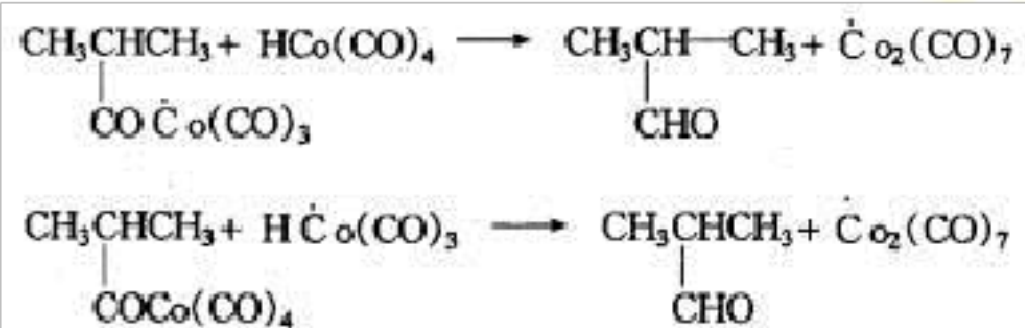
然后烷基羰基钴中的1个CO基转移到烷基上形成C-Co键,得到酰基三羰基钴配位不饱和化合物:



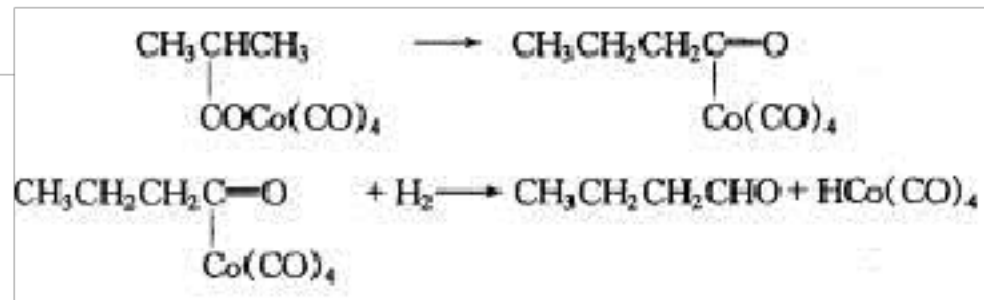
后者按下列反应之一生成酰基羰基钴



酰基羰基钴按如下反应之一生成醛:

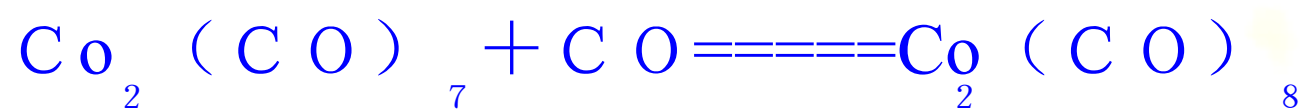


$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \\ | \\ \text{CoCo}(\text{CO})_4 \end{array}$$
 可发生异构化 并转化为正丁醛：



因此,降低 CO分压和增加 H₂分压对生成正构醛有利,但 CO分压不能降得很低,否则催化剂会分解析出金属钴。

在高压下 CO可使 Co₂(CO)₇ 转化为 Co₂(CO)₈ :



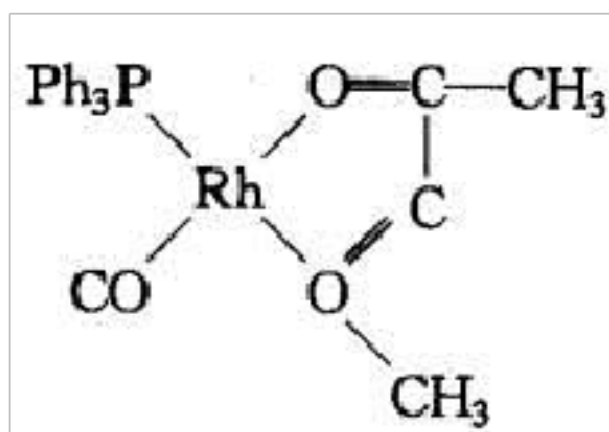
从而完成1个催化循环。

由以上叙述可知,羰基钴催化剂的主要缺点是热稳定性差,为不使催化剂分解需在高的 CO分压下操作,而且产品中正/异丁醛比例较低。为提高催化剂的稳定性和选择性,在研究羰基钴催化剂的基础上发展了膦羰基钴催化剂。

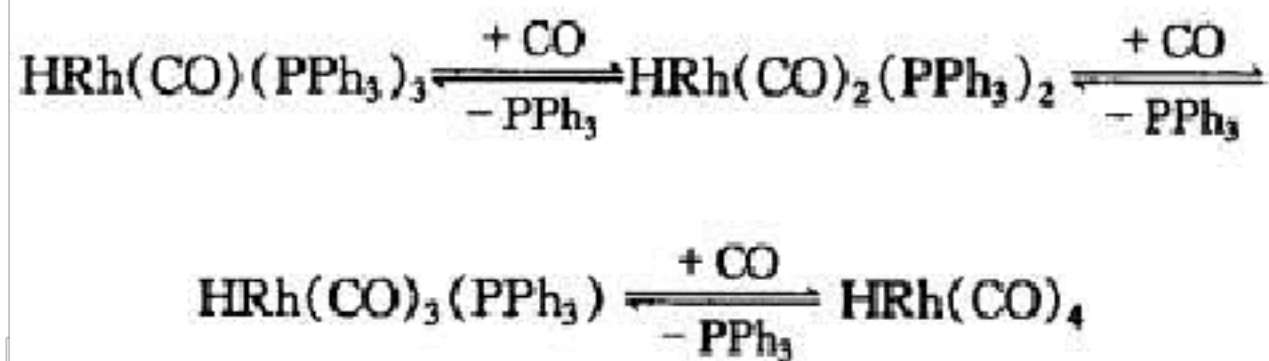
膦羰基钴催化剂是将施主配位基,如膦(PR₃)、亚磷酸酯(P(OR)₃)、胂(AsR₃)、月弟(SbR₃)(R 可以是烷

基、芳基、环烷基或杂环基)等取代 $\text{HCo}(\text{CO})_4$ 中的 CO基,例如 $\text{HCo}(\text{CO})_3 [\text{P}(\text{nC}_4\text{H}_9)_3]_3$ 等。它一方面可增强催化剂的热稳定性,另一方面又可提高对直链正构醛的选择性。此外还具有加氢活性高、生成的副产物少等优点,但对不同原料烯烃氢甲酰化的适应性差。

②磷羰基铑催化剂 用铑取代钴,再加上膦基的功能,使磷羰基铑的活性高出羰基钴 $10^2 \sim 10^4$ 倍,正/异醛的比例也高达 $9 \sim 16:1$,早期使用 $\text{Rh}(\text{CO})_5$ 催化剂,正/异醛比例仅为 $1:1$,后用有机膦配位基取代部分羰基,活性和选择性都达到一个高水平,催化剂稳定,能在较低 CO压力下操作,并能忍受 150°C 高温和 1.87 kPa 真空蒸馏,能反复使用。此催化剂母本商品名 ROPA结构式为:



在反应条件下 ROPA与过量的三苯基膦和 CO, H_2 反应生成一组呈平衡的络合物:



其中的 $\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ 和 $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 被认为是催化剂的活性物种, 三苯基膦(PPh_3) 浓度大, 对活性组分生成有利。

膦羰基钴催化机理与羰基钴基本相同, 可用图 5-5-01 表示。催化剂分子中的 L 为 PPh_3 或 PBu_3 (Ph- 苯基, Bu- 丁基)。

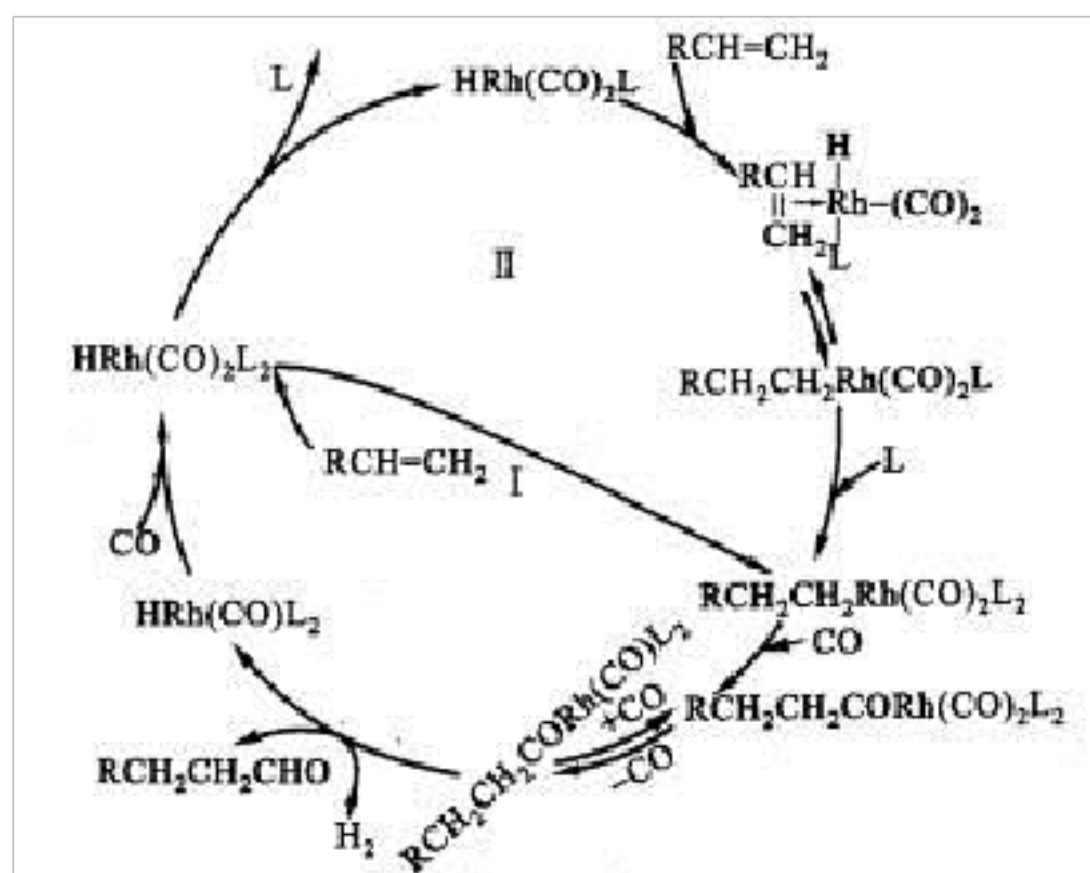


图 5-5-01 用 $\text{HRh}(\text{CO})_2\text{L}_2$ 为催化剂的烯烃氢甲酰化机理示意图
L = PPh_3 , PBu_3 等。I 为结合路线[烯烃加成到 $\text{HRh}(\text{CO})_2\text{L}_2$ 上去生成 $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{Rh}(\text{CO})_2\text{L}_2$]。II 解离路线(一个配位体 L 解离后的反应过程)。

上述3种催化剂的性能比较见表5-5-02。

表5-5-02 三种氢甲酰化催化剂性能比较

催 化 剂	$\text{HCo}(\text{CO})_4$	$\text{HCo}(\text{CO})_3 \text{P}(\text{nC}_4\text{H}_9)_3$	$\text{HRh}(\text{CO})(\text{pph})_3$
温 度, °C	140-180	160-200	90-110
压 力, Mpa	20-30	5-10	1-2
催 化 剂 浓 度, %	0.1-1.0	0.6	0.01-0.1
生 成 烷 烃 量	低	明显	低
产 物 正 / 异 比	醛 / 醇	醇 / 醛	醛
	3~4 : 1	8~9 : 1	12~15 : 1

由表5-5-02可以看到, 膦羰基铑催化剂的性能是十分优越的。

(3) 工艺条件的讨论

①反应温度

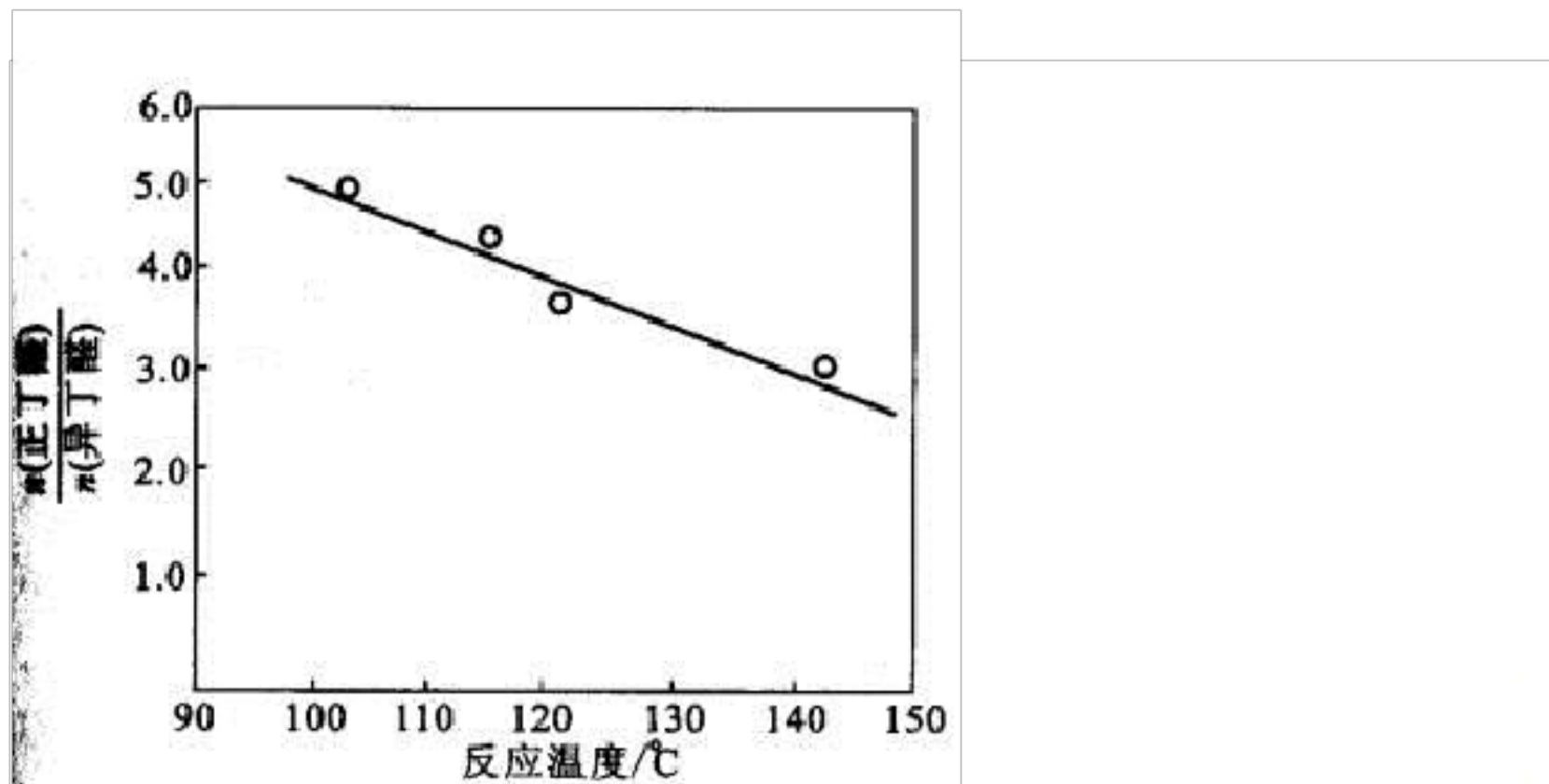


图5-5-03 丙烯氢甲酰化副产物生成量与温度的关系催化剂 $\text{HCo}(\text{CO})_4$

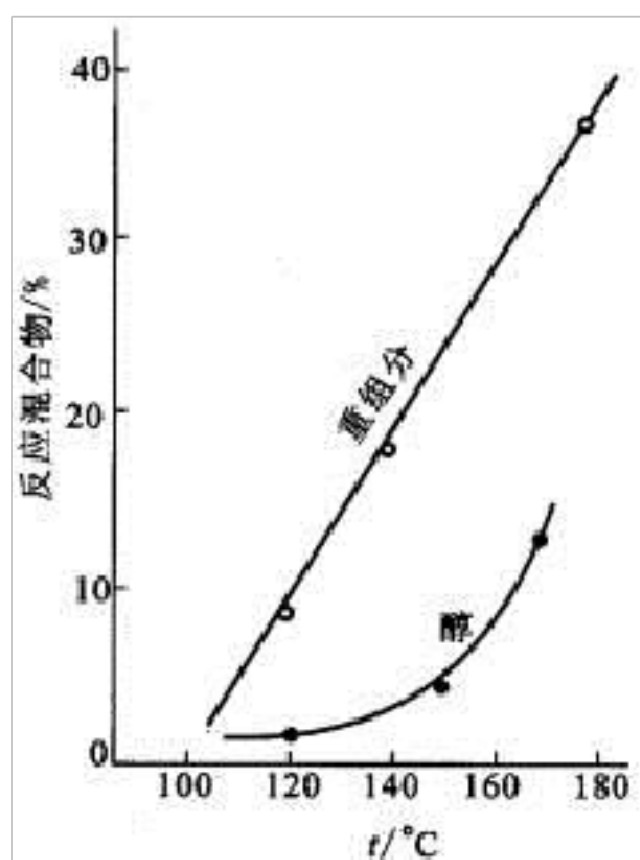


图5-5-02 温度对丙烯氢甲酰化产物中正/异醛比的影响催化剂 $\text{HCo}(\text{CO})_4$

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/718037130137006075>