

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C07C 45/74
C07C 45/62
C07C 45/73
C07C 45/50
C07C 29/17
C07C 51/235
C07C 53/128



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 96192026.2

[45] 授权公告日 2005 年 9 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1220667C

[22] 申请日 1996.1.17 [21] 申请号 96192026.2
[30] 优先权
 [32] 1995. 1.18 [33] EP [31] 95300301.9
[86] 国际申请 PCT/EP1996/000267 1996.1.17
[87] 国际公布 WO1996/022268 英 1996.7.25
[85] 进入国家阶段日期 1997.8.20
[71] 专利权人 埃克森美孚化学专利公司
 地址 美国新泽西
[72] 发明人 A·D·格德温
 R·H·施劳斯伯格
 F·赫施科维兹 M·G·马图罗
 G·基斯 K·C·纳德勒
 P·L·布斯 R·C·米勒
 P·W·阿兰 H·W·迪克曼
 R·卡尔斯 E·J·莫泽尔克斯基

R·P·里诺尔兹 F·J·海利
审查员 王 静
[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
 商标事务所
 代理人 侯天军
 C07C 69/14 C07C 47/02

权利要求书 5 页 说明书 32 页 附图 7 页

[54] 发明名称 有机化合物及其制备方法
[57] 摘要

适用于作增塑剂的支化 C₉醇的酯，通过由丙醛与 C₆醛醛醇缩合和氢化产生的 C₉醇酯化形成，所述丙醛可选地由天然气流制备。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种总共含有 9 个碳原子的饱和脂族醛的制备方法, 包括使饱和 C_6 醛与丙醛进行醛醇缩合形成不饱和 C_9 醛, 氢化所述不饱和醛形成饱和 C_9 醛。
2. 权利要求 1 的方法, 其中所述 C_6 醛为 2-甲基戊醛, 所述饱和 C_9 醛为 2, 4-二甲基庚醛。
3. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中所述不饱和 C_9 醛进一步被氢化成饱和 C_9 醇。
4. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中所述饱和 C_9 醛被氧化成 C_9 羧酸。
5. 一种壬醛或壬醇的制备方法, 包括将 C_2 不饱和烃和/或合成气转化成脂族 C_6 醛, 使所述醛与丙醛进行醛醇缩合, 和氢化所得的不饱和 C_9 醛形成饱和 C_9 醛、饱和 C_9 醇、或饱和 C_9 醛与醇的混合物。
6. 权利要求 5 的方法, 其中所述脂族 C_6 醛是这样制得的: 由 C_2 不饱和烃加氢甲酰化成丙醛, 丙醛经醛醇缩合形成不饱和 C_6 醛。
7. 权利要求 5 的方法, 其中所述脂族 C_6 醛是通过包括费-托法合成烃或醇的方法由合成气得到的。
8. 权利要求 5 至 7 之任一的方法, 其中形成壬醛, 所述壬醛被氧化形成壬酸。
9. 权利要求 8 的方法, 其中所述酸为 2, 4-二甲基庚酸、2-甲基辛酸、2-丙基己酸、或其中任何两种或多种酸的混合物。
10. 权利要求 5 至 7 之任一的方法, 其中形成饱和醇, 所述醇为 2, 4-二甲基庚醇、2-甲基辛醇、2-丙基己醇、或其中任何两种或多种醇的混合物。
11. 一种方法, 包括:
 - (a) 使包括 C_2 不饱和烃、一氧化碳和氢的组合物经加氢甲酰化条件, 生成含丙醛的组合物, 和
 - (b) 使所述含丙醛的组合物经第一和第二醛醇缩合, 三聚形成不饱和 C_9 醛。

12. 权利要求 11 的方法，其包括附加步骤 (c)：将由第一醇醛缩合步骤得到的中间体不饱和 C_6 醛氢化成饱和 C_6 醛。

13. 权利要求 11 或 12 的方法，其包括附加步骤 (d)：将 C_9 醛氢化成饱和醛，所述 C_9 醛是步骤 (b) 的双不饱和产物，由步骤 (c) 的产物与另一分子丙醛进行醇醛缩合得到的单不饱和产物，或步骤 (b) 的产物与所述单不饱和产物的混合物。

14. 权利要求 13 的方法，其包括附加步骤 (e)：氧化步骤 (d) 的产物以形成 C_9 酸。

15. 权利要求 11, 12 或 13 的方法，其包括附加步骤 (f)：氢化步骤 (b) 或步骤 (d) 的产物以形成饱和 C_9 醇。

16. 权利要求 15 的方法，其包括附加步骤 (g)：酯化步骤 (f) 得到的饱和 C_9 醇。

17. 权利要求 11 至 16 之任一的方法，其中所述 C_2 不饱和烃为基本上不含乙炔的乙烯，和用油溶性单或双配位基的三有机磷改性的铑催化剂或钴催化剂进行加氢甲酰化。

18. 权利要求 11 至 16 之任一的方法，其中所述 C_2 不饱和烃是乙烯、乙炔、或其混合物，和用油溶性铑催化剂进行加氢甲酰化，所述铑催化剂包括一种与一氧化碳和三有机磷化合物配位的低价 Rh。

19. 权利要求 18 的方法，其中所述催化剂有一种三有机磷配体，浓度使得 P/Rh 摩尔比至少为 2。

20. 权利要求 6 至 19 之任一的方法，其中经加氢甲酰化的组合物是一种稀释的多组分合成气。

21. 一种方法，包括：

(b) 使含丙醛的组合物经第一和第二醛醇缩合，三聚形成不饱和 C_9 醛，和

(d) 氢化所述 C_9 醛形成饱和醛，所述 C_9 醛为步骤 (b) 的双不饱和产物。

22. 权利要求 21 的方法，其包括附加步骤 (c)：将由第一醇醛缩合得到的中间体不饱和 C_6 醛氢化成饱和 C_6 醛，这样在步骤 (d) 中被氢化

的 C₉醛是步骤 (b) 的双不饱和产物, 由步骤 (c) 的产物与另一分子丙醛进行醇醛缩合得到的单不饱和产物, 或步骤 (b) 的产物与所述单不饱和产物的混合物。

23. 权利要求 21 或 22 的方法, 其包括附加步骤 (e): 氧化步骤 (d) 的产物以形成 C₉酸。

24. 权利要求 21 或 22 的方法, 其包括附加步骤 (f): 氢化步骤 (b) 或步骤 (d) 的产物以形成饱和 C₉醇。

25. 权利要求 24 的方法, 其包括附加步骤 (g): 酯化步骤 (f) 得到的饱和 C₉醇。

26. 权利要求 11 至 25 之任一的方法, 其中, 在三聚中, 在第一醛醇缩合区进行丙醛的二聚, 不饱和产物在第一氢化区选择性地氢化成 2-甲基戊醛, 所得二聚产物和另外的丙醛在第二醛醇缩合区缩合, 分离三聚反应产物和任何残留的二聚物, 所述三聚物在第二氢化区氢化成饱和醛或饱和醇, 残留的二聚物返回第一氢化区。

27. 权利要求 11 至 25 之任一的方法, 其中, 在三聚中, 在第一醛醇缩合区中进行丙醛的二聚, 不饱和产物在第一氢化区选择性地氢化成 2-甲基戊醛, 所得二聚产物和另外的丙醛在第二醛醇缩合区缩合, 在任何残留的二聚物存在下在第二氢化区将三聚物氢化成饱和醛, 分离三聚物和任何残留的二聚物, 并将残留的二聚物返回第二醛醇缩合区。

28. 权利要求 11 至 25 之任一的方法, 其中, 在三聚中, 仅提供单一的醛醇缩合区, 在该区中进行丙醛的二聚和丙醛与 2-甲基戊醛形成不饱和三聚物的反应, 将混合的反应产物分离成含 C₉的组分和含二聚物的组分, 含二聚物的组分通入第一氢化区, 在此不饱和的二聚物选择性地氢化成 2-甲基戊醛, 来自第一氢化区的产物返回醛醇缩合区, 含 C₉的组分在第二氢化区氢化成饱和的醛或饱和醇。

29. 权利要求 11 至 25 之任一的方法, 其中, 在三聚中, 仅提供单一的醛醇缩合区, 在该区中进行丙醛的二聚和丙醛与 2-甲基戊醛形成不饱和三聚物的反应, 将混合的反应产物通入第一氢化区, 在此将不饱和的二聚物和三聚物选择性地氢化成饱和的二聚物和三聚物醛, 并将混合

的饱和醛分离成含二聚物的组分和含三聚物的组分，含二聚物的组分返回醛醇缩合区。

30. 权利要求 11 至 25 之任一的方法，其中，在三聚中，提供一多用途反应区，在其中进行丙醛的醇醛缩合、2-甲基-2-戊烯醛向 2-甲基戊醛的选择氢化、和丙醛与 2-甲基戊醛的醛醇缩合反应，形成包括二聚物和三聚物醛的反应混合物，分离所述反应混合物，三聚物醛通入氢化区形成饱和醛或饱和醇，二聚物醛返回所述多用途反应区。

31. 权利要求 11 至 25 之任一的方法，其中，在三聚中，提供一多用途反应区，在其中进行丙醛的二聚和丙醛与 2-甲基戊醛的反应，且在该反应区内，通过蒸馏分离所述二聚物和三聚物组分，不饱和的二聚物通入第一氢化区，选择性地氢化成 2-甲基戊醛，再返回多用途区，含 C₉ 的组分在第二氢化区氢化成饱和醛或醇。

32. 权利要求 31 的方法，其中将至少一些由醛醇缩合产生的水以蒸汽形式与二聚物一起从所述反应区除去、冷凝和从中分离。

33. 权利要求 11 的方法或权利要求 17-20 和 26-32 中任一项的方法，其中所述不饱和 C₉ 醛是 2,4-二甲基-2,4-庚二烯醛。

34. 权利要求 13 的方法或权利要求 17-20 和 26-32 中任一项的方法，其中所述的不饱和 C₉ 醛是 2,4-二甲基-2-庚烯醛。

35. 权利要求 13, 21 和 22 中任一项的方法或权利要求 17-20 和 26-32 中任一项的方法，其中饱和 C₉ 醛是 2,4-二甲基庚醛。

36. 权利要求 14 或 23 的方法或权利要求 17-20 和 26-32 中任一项的方法，其中 C₉ 酸是 2,4-二甲基庚酸。

37. 权利要求 15 或 24 的方法或权利要求 17-20 和 26-32 中任一项的方法，其中 C₉ 醇是 2,4-二甲基庚醇。

38. 权利要求 16 或 25 的方法或权利要求 17-20 和 26-32 中任一项的方法，其中被酯化的饱和 C₉ 醇是 2,4-二甲基庚醇。

39. 权利要求 1, 5, 13, 21 中任一项的方法，其中使饱和 C₉ 醛与丙醛反应，形成 C₁₂ 醛，再氢化形成饱和 C₁₂ 醛。

40. 权利要求 39 的方法，其中饱和 C_{12} 醛被氢化成饱和醇或被氧化成酸。

41. 权利要求 1 至 40 之任一的方法，其中在至少一个醛醇缩合中，使用混有 2-甲基丙醛和/或正丁醛的丙醛。

有机化合物及其制备方法

本发明涉及醛、醇、酸及其衍生物的制备方法。本发明还涉及这些化合物的用途，特别涉及醇及其衍生物的用途，酯（所述醇的酯和所述酸的酯）的用途及酸的盐的用途。更具体地，本发明涉及酯作为合成润滑剂和作为增塑剂的用途，由酯增塑的聚合组合物，和由该组合物制得的产品。某些化合物是新的。

2 - 乙基己醇的酯，特别是邻苯二甲酸酯，是最常用的增塑剂。该醇可由以下方法得到：例如，使丙烯醛化，所得丁醛通过醛醇缩合反应二聚，本说明书及权利要求中所用术语“醛醇缩合反应”包括后续脱水成为不饱和醛，和氢化所得醛形成饱和醇。

丙烯（例如由蒸汽裂化设备生产的）在醛化之前必须被提纯，因而增加了其原料成本。

虽然由 2 - 乙基己醇衍生的增塑剂酯被广泛应用，但在某些应用场合，例如需要挥发性低或溶剂化能力强的聚合物的场合，优选分子量较高的酯如基于壬醇的酯。目前可购得的 C₉ 酯典型地是由 C₉ 醇的异构混合物衍生的，用户对产品一致性的要求可能导致制造的复杂性。

这些复杂性起因于醇的前体的制备方法中原料组成和反应条件的改变。例如这些前体可这样形成：使混合的 C₃ 至 C₅ 烯烃原料低聚，得到主要有六至十个碳原子的线型和支化烯烃的混合物，从中蒸馏出混合的 C₈ 烯烃，再醛化（羧化）和氢化形成 C₉ 醇的异构混合物。

在其它工业方法中，典型地通过二聚丁烯物流并羧化所得 C₈ 烯烃馏分得到 C₉ 醇的前体。丁烯物流本身含有异构体的混合物，其比例可在整个周期内改变，钴氧法造成某些异构化。因此由醛氢化所得醇与较低和较高的同系物一起形成异构体分布可变的反应产物，如要满足用户对产品的要求，则必须进一步处理。

在典型的制造增塑剂酯的工业方法中，使用比酸过量的醇，且醇从酯产

品中分离出并循环使用。随着反应的进行,任何杂质和任何不易反应的异构体在反应容器中趋于浓缩,因而组成随时间而改变。所以,输入产品的下游用户质量控制检查比单是异构体更麻烦。

含有多种异构体增塑剂的热塑性塑料的加工在某些应用中可能更难控制,导致不同批终产品间性能很可能不一致。

因此,这可能要求用户比其它情况更严格地控制工艺变量如机动车涂漆车间和铺地材料输送管线中的炉温范围,而且使物料循环更复杂。

在利用对应的酸的应用中,甚至对纯度有更大的要求,例如当酸用于合成润滑剂生产或过氧化物聚合引发剂生产中时。

最后,排放和环境监测更难;例如单异构体物质有比多异构体物质低一个数量级的最低可检测性。

因此,需要另一种合成工业上有用有机分子的路线,更具体地是需要提供一种灵活的更能控制产物结构的合成路线,特别是需要时能生产单一异构体的合成路线。

此外,需要一种能够使用质量不同的原料、特别是来自世界各地的各种天然气源的原料的充分灵活的路线。

本发明提供一种饱和脂族 C_9 醛的制备方法,包括使 C_6 醛与丙醛进行醛醇缩合形成不饱和 C_9 醛,氢化该 C_9 醛形成饱和 C_9 醛。

可选地,使所述饱和 C_9 醛进一步氢化成相应的醇,可选地使所述醇酯化,或者可使所述 C_9 醛氧化成相应的酸。然而,如需要,可在单一步骤中使所述不饱和 C_9 醛氢化成饱和醇(在此方法中,典型地生成饱和醛作为中间体但不分离出)、饱和醛和醇的混合物、或不饱和醇。

饱和 C_6 醛可由含有 C_2 不饱和烃和/或合成气(CO & H_2)(例如可通过转化天然气流得到)的组合物得到,例如后面将更详细地描述的。可使含这两种组分的物流经受醛化条件,所得含丙醛的组合物经醛醇缩合反应,所得己醛(主要为单一异构体)氢化形成开始的饱和 C_6 醛,如需要后一步骤可与醛醇缩合一起进行生成 C_9 醛。

作为合成饱和 C_6 醛的进一步的路线,可使合成气流经费-托法,使用钴催化剂时产生伯醇,使用铁催化剂时除其它因素之外产生线型 α -烯烃。可分别使这些产物脱氢和羰化,得到主要为正醛。其它路线包括戊烯羰化,

和通过乙烯的催化处理生成一定范围内的高级醇并脱氢成为醛，而形成齐格勒醇。在这些方法中可在任何适当的阶段分离所要碳数的物质。

本发明还提供一种方法，包括：

(a)使包括 C_2 不饱和烃、一氧化碳和氢的组合物经醛化条件，生成含丙醛的组合物，

(b)使所述含丙醛的组合物经第一和第二醛醇缩合，三聚形成不饱和 C_9 醛，和可选地，

(c)氢化由所述第一醛醇缩合所得的不饱和 C_6 醛中间体形成饱和 C_6 醛，和可选地，

(d)氢化所述 C_9 醛形成饱和醛，所述 C_9 醛为步骤(b)的双不饱和产物、由步骤(c)的产物与丙醛分子进一步醛醇缩合所得的单不饱和产物、或步骤(b)的产物和所述单不饱和产物的混合物，和可选地，

(e)氧化步骤(d)的产物形成 C_9 酸或可选地

(f)氢化步骤(b)或步骤(d)的产物形成 C_9 醇，和可选地

(g)酯化步骤(f)所得的饱和 C_9 醇。

本发明还提供一种方法，包括：

(b)使含丙醛的组合物经第一和第二醛醇缩合，三聚形成不饱和 C_9 醛，

(c)氢化由所述第一醛醇缩合所得的不饱和 C_6 醛中间体形成饱和 C_6 醛，步骤(c)是可选的，和

(d)氢化所述 C_9 醛形成饱和醛，所述 C_9 醛为步骤(b)的双不饱和产物、由步骤(c)的产物与丙醛分子进一步醛醇缩合所得的单不饱和产物、或步骤(b)的产物和所述单不饱和产物的混合物，和可选地，

(e)氧化步骤(d)的产物形成 C_9 酸或可选地

(f)氢化步骤(b)或步骤(d)的产物形成 C_9 醇，和可选地

(g)酯化步骤(f)所得的饱和 C_9 醇。

本发明还进一步提供一种方法，包括：

(b)使含丙醛的组合物经第一醛醇缩合，

(c)氢化由所述第一醛醇缩合所得的不饱和 C_6 醛形成饱和 C_6 醛，使所得饱和 C_6 醛与丙醛经第二醛醇缩合形成不饱和 C_9 醛，

(d)氢化所述 C_9 醛形成饱和醛，和

- (e) 氧化步骤(d)的产物形成 C_9 酸, 或者
- (f) 氢化步骤(d)的产物形成饱和 C_9 醇, 可选地
- (g) 酯化步骤(f)所得的饱和 C_9 醇。

上述丙醛二聚方法中所指的不饱和 C_6 醛将主要是 2 - 甲基 - 2 - 戊烯醛; 其氢化所得的饱和 C_6 醛将是 2 - 甲基戊醛; 所述双和单不饱和、和饱和 C_9 醛将分别是 2, 4 - 二甲基 - 2, 4 - 庚二烯醛、2, 4 - 二甲基 - 2 - 庚烯醛、和 2, 4 - 二甲基庚醛, 所述饱和 C_9 醇将是 2, 4 - 二甲基庚醇, 和所述 C_9 酸将是 2, 4 - 二甲基庚酸, 但也可形成少量 C_9 物质的其它异构体。

按照一个实施方案, 本发明提供一种壬醛或壬醇的制备方法, 包括将 C_2 不饱和烃和/或合成气转化成脂族 C_6 醛, 使所述醛与丙醛进行醛醇缩合, 和氢化所得的不饱和 C_9 醛形成饱和 C_9 醛、饱和 C_9 醇、或饱和 C_9 醛与醇的混合物。按照一个方案, 上述方法形成壬醛, 所述壬醛被氧化形成壬酸, 其中壬酸可以是 2, 4 - 二甲基庚酸、2 - 甲基辛酸、2 - 丙基己酸、或其中任何两种或多种酸的混合物。按照另一个方案, 上述方法形成饱和醇, 所述醇为 2, 4 - 二甲基庚醇、2 - 甲基辛醇、2 - 丙基己醇、或其中任何两种或多种醇的混合物。

按照一个实施方案, 上述的脂族 C_6 醛是这样制得的: 由 C_2 不饱和烃加氢甲酰化成丙醛, 丙醛经醛醇缩合形成不饱和 C_6 醛。或者, 所述的脂族 C_6 醛是通过包括费 - 托法合成烃或醇的方法由合成气得到的。

本发明还进一步提供一种方法, 其中使饱和 C_9 醛与丙醛反应, 形成 C_{12} 醛, 再氢化形成饱和 C_{12} 醛。上述饱和 C_{12} 醛可以被进一步氢化成饱和醇或氧化成酸。

或者, 可由所述不饱和 C_9 醛制备相应的 2, 4 - 二甲基 - 2, 4 - 庚二烯醇和 2, 4 - 二甲基 - 2 - 庚烯醇, 例如通过以下方法: 在包括铂与锌盐或铁盐的催化剂存在下、或在铈/碳或钕/碳催化剂存在下氢化, 如 Houben-Weyl, Band IV, Section IC, pp218 和 224, 及其中的参考文献所述。

在 J. Vinyl Technology, 1990, 12(4), 208 ff 中, B. L. Wadey 等描述了六种邻苯二甲酸二壬酯的性能, 其中两种 - 即邻苯二甲酸二正壬酯和邻苯二甲酸二(1-甲基辛基)酯是为研究而制备的, 四种据说是工业上作为增塑剂生产的。其中之一用术语 JDP 表示, 显然用于代表由本申请人所在的公司出售的商标为 Jayflex DINP 的增塑剂。该增塑剂酯由含相当大比例的二甲基庚醇异构体的醇混合物衍生, 但该混合物实际上含有少于 4 % 的 2, 4 - 二甲基庚醇与 20 或更多的其它异构体。因此, 看来在 Wadey 等的论文中将 JDP 作为邻苯二甲酸 2, 4 - 二甲基庚基 4, 6 - 二甲基庚基酯描述的性能仅仅是示意性的。况且, 工业上还没有经济的方法能够制备单独的酯或使之与异构体混合物分离。

在 US2852563 (Hagemeyer 等) 中, 公开了一种方法, 其中通过醛醇缩合由 α - 碳支化的醛和在 α - 碳上未支化的醛制备不饱和醛。氢化所得不饱和醛制备饱和醛和醇, 酯化该醇制得增塑剂。所述酯的例子是 2 - 丙基 - 4 - 甲基己醇的邻苯二甲酸酯。

在 US2485989 (Smith 等) 中, 丁醛的醛醇缩合与产物氢化成饱和醛 2 - 乙基己醛同时进行。

类似地，在 US4270006 (Heilen 等) 中，产物醛中双键的氢化与醛醇缩合同同时进行，使用第 VIII 族/稀土金属催化剂组合。在实施例 1 中，丙醛主要转化成 2-甲基戊醛，也产生小比例的 2, 4-二甲基庚-2, 4-二烯醛和 2, 4-二甲基庚-2-烯醛。

GB1547856 (Grace) 描述了相转移催化剂 (PTC) 在醛醇缩合中的应用，随后氢化其产物形成醇，可再酯化形成润滑剂的基本原料。在实施例 1 中，本身可由正丁醛醛醇缩合和氢化制备的 2-乙基己醛与正丁醛在有或无 PTC 存在下进行反应。在 PTC 存在下，89% 已反应的乙基己醛转化成所要的 2, 4-二乙基辛烯醛；而在无 PTC 存在下相应的数值为 45%。

意外地，考虑到上述 GB-A-1547856 中的公开，尽管本发明不排除使用 PTC，但在无相转移催化剂存在下本发明可以良好的选择性由丙醛生产不饱和 C₉ 醛。在通常在多相混合物中进行并通过蒸发或相分离除去反应中产生的水的反应中存在 PTC 使从反应混合物中回收所要的产物变复杂。

本发明一方面的步骤 (a) 中要处理的组合物如上所述包括作为基本成分的一氧化碳、氢、和一或两种 C₂ 不饱和烃。在本发明的某些具体实施中，该烃理想地为乙烯，最好不存在或存在非常小比例的乙炔。在其它具体实施中，主要的烃为乙烯，且存在乙炔是可选的或者甚至是有利的。

所述组合物可通过许多方法得到，包括混合纯的 C₂H₄、CO 和 H₂，使提纯的工业生产的 C₂H₄ 与提纯的合成气混合，或作为部分氧化 (POX) 或蒸汽转化装置的产物，与来自蒸汽或催化裂化炉的产物混合，所述产物可被提纯或者可仅已除去催化毒物而未作其它处理。然而，所述组合物便于为稀释的多组分合成气 (DMCS) 流，“稀释”意指所述物流未通过除去稀释剂（例如通过深冷分离）而完全纯化，所述稀释剂如甲烷和乙烷，它们不参加醛化反应。所述物流可通过处理天然气得到，例如由传统的 POX 技术、蒸汽转化或催化转化产生的含 CO 和 H₂ 的一种物流与由甲烷热解所得的含乙烯和乙炔的第二种物流的混合物得到，更详细地如 1995 年 1 月 18 日申请的 No. 375,324 号 US 专利申请中所述，相应的 PCT 申请题目为“含一氧化碳、氢、乙烯和乙炔的多组分合成气的直接醛化”，申请人 Gabor Kiss 等，转让给 Exxon Research & Engineering Company，与本申请同时申请，其整个公开均引入本文供参考。

取决于来源，DMCS 如上所述将含有 H_2 、 CO 和一或两种 C_2 不饱和烃，及其它不同的中性、不期望的物种。

在某些具体实施中，DMCS 将还含有一或多种 C_3^+ 的单或多烯属不饱和烃，特别是 C_3 至 C_5 单或多烯烃，更特别地是除 C_2 不饱和烃之外，还含有丙烯和丁烯。用这种方法，可控制所得的醛醇缩合产物的组合物除丙醛四聚所得的任何 C_{12} 物种之外，更特别地还含有 C_9 物种与某些 C_{10} 和 C_{11} 物种的混合物。其它物种（主要为 C_{10} 物种）的比例基于产物的总重量利于最多 25 %（重），优选在 10 至 20 %（重）的范围内，从而导致最终的增塑剂酯产品有较低的挥发性和在聚合组合物中的持久性增加。

如需要，可分离至少部分 C_{10}^+ 物种，使该醇本身或其衍生物能够利用，例如在合成润滑剂或增塑剂中。

就中性和基本组分而论，DMCS 的组成以摩尔计利于如下：

CO ：	气体的 1 至 50 %，优选 1 至 35 %。
C_2H_4 / C_2H_2 ：	总计最多达 CO 的 100 %。
H_2 ：	最少为乙烯属不饱和物种的摩尔当量加两倍乙炔属不饱和物种的摩尔当量，至最大为 DMCS 的 60 %。优选最大值为两倍乙烯属不饱和物种的摩尔当量加三倍乙炔属不饱和物种的摩尔当量。例外地，如果乙炔的比例很低以致其转化没有经济利益，则氢的最小含量可为乙烯属不饱和物种的摩尔当量。

烷烃、 CO_2 、 N_2 和 H_2O 0 至 70 %，优选 0 至 40 %。

之和：

多组分合成气原料的某些痕量组分公知在羰基合成反应中是有害的。某些是不可逆的催化剂毒物如硫化物，例如 H_2S 和 COS 。其它例如卤化物、氰化物和羰基铁可引起可逆的中毒或加速催化剂的失活，或在下游发生不想要的反应。有害组分的浓度可通过已知的各种技术调节，以为羰基合成反应提供可接受的多组分合成气进料。

如上述共同待审 US 和 PCT 申请中详述的, 该文献包含很多关于用合成气醛化纯乙烯和纯乙炔的参考文献; 包括 “New Syntheses with Carbon Monoxide”, Ed. J. Fable, Springer Verlag, New York, 1980, 特别是 B. Cornils 的 “Hydroformylation, Oxo Synthesis, Roelen Reaction” 一章; 和 US3527809、3917661 和 4148830, 其描述了一种油溶性磷改性的铑催化剂, 特别适用于乙烯; 所有这些文献均引入本文供参考。乙炔的存在引起困难, 然而在该美国专利申请中引用的文献一般处理乙炔作为要被回避的组分。根据本发明, 基本上无乙炔的组合物的醛化可使用本身已知的催化剂例如任何第 VIII 族过渡金属催化剂 (特别是 Co 和 Rh) 在本身已知的醛化条件下进行, 而含乙炔 (及基本上无乙炔) 组合物的醛化利于用油溶性铑配合物包括与一氧化碳和三有机磷化合物配合的低价 Rh 作为催化剂进行。作为三有机磷化合物, 可提及例如一种或多种油溶性三芳基膦、三烷基膦、烷基二芳基膦、芳基二烷基膦、亚磷酸三有机酯、特别是亚磷酸三烷基酯和亚磷酸三芳基酯 (其中所述烷基包括环烷基), 每分子含有一或多个磷原子能靠磷上有一孤电子对与 Rh 配合。除这种单配位基化合物之外, 还可用双配位基化合物作为配位体。已知在纯烯烃原料的醛化中提供良好催化活性的三有机磷配位体适用于本发明的方法中, 它们的浓度优选是这样的 (a) P/Rh 的摩尔比至少 2: 1, 优选的最小摩尔比取决于含磷配位体的性质, 例如对于双合配位体优选的最小摩尔比为 2: 1, 对于亚磷酸酯配位体为 4: 1, 最优选该摩尔比至少 30: 1; (b) 配位的活性磷的浓度至少 0.01 mol/l; 和 (c) 反应器中保持 $[P]/P_{CO}$ 比至少 0.1 mmol/l/kPa, 其中 $[P]$ 为溶液中配位的活性磷的总浓度, 和 P_{CO} 为气相中一氧化碳的分压。

作为配位体的例子, 可提及三辛基膦、三环己基膦、辛基二苯膦、环己基二苯膦、苯基二辛基膦、苯基二环己基膦、三苯膦、三对甲苯膦、三萘基膦、苯基-二萘基膦、二苯基萘基膦、三(对甲氧基苯基)膦、三(对氰基苯基)膦、三(对硝基苯基)膦、和对-N, N-二甲胺基苯基-(二苯基)膦, 亚磷酸三辛酯或亚磷酸三对甲苯酯; 作为双配位基化合物, 可提及二膦基-双(二苯膦基)乙烷。

有利地, 反应混合物中 Rh 的浓度基于溶液的总重量在 1×10^{-5} 至 $1 \times$

10^{-2} mole/L 的范围内, 或有效地在 1 至 1000 ppm 的范围内, 优选 20 至 500 ppm。

催化剂利于以在油性溶剂或油性溶剂的混合物中的溶液形式与含乙炔和/或乙烯的原料接触, 所述油性溶剂如脂族和芳族烃(例如庚烷、环己烷、甲苯)、酯(例如邻苯二甲酸二辛酯)、醚、和多醚(例如四氢呋喃和四甘醇二甲醚(tetraglyme))、醛(例如丙醛、丁醛)、羰基合成产物醛的缩合产物或三有机磷配位体本身(例如三苯膦)。

铑可以预制的催化剂例如氢化羰基三(三苯膦)合铑(I)的溶液的形式加入反应器中, 或者可就地形成。如果就地形成催化剂, Rh 可以前体的形式加入, 所述前体如乙酰丙酮基二羰基铑(I) $\{ \text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac}) \}$ 、氧化铑 $\{ \text{Rh}_2\text{O}_3 \}$ 、羰基铑 $\{ \text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16} \}$ 、三(乙酰丙酮基)铑(I) $\{ \text{Rh}(\text{acac})_3 \}$ 、或三芳基膦取代的羰基铑 $\{ \text{Rh}(\text{CO})_2(\text{PAr}_3) \}_2$, 其中 Ar 为芳基。

醛化利于在 40 至 200 °C 的温度下进行, 更利于在 80 至 180 °C 下进行, 优选 90 至 155 °C。

该反应利于在 0.05 至 50 MPa (绝压) 的压力下进行, 优选约 0.1 至 30 MPa, 一氧化碳的分压利于不大于总压的 50 %。为安全起见, 乙炔的分压应限制在最高 0.2 MPa。

有利地, 在上述压力下加入羰基合成反应器的原料中一氧化碳、氢、乙烯和乙炔的比例保持如下: CO 约 1 至 50 mol %, 优选约 1 至 35 mol %; H_2 约 1 至 98 mol %, 优选约 10 至 90 mol %; 乙烯和乙炔单独和组合为约 0.1 至 35 mol %, 优选约 1 至 35 mol %。

反应可以间歇的方式或者优选以连续方式进行。在连续方式中, 停留时间利于最多 4 小时, 优选在 1/2 至 2 小时的范围内。

由于现有的工业催化羰基转化工艺是在液相中进行而反应物为气态化合物, 所以为避免传质的限制, 气相和液相间的接触表面积高是理想的。以任何适当的方法例如通过搅拌, 可确保在间歇式高压釜操作中催化剂溶液和气相间的高接触表面积。在连续操作中, 反应器的原料气可在例如连续流动搅拌高压釜中与催化剂溶液接触, 其中气体在容器底部(优选通过多孔入口)加入并分散。也可通过将 Rh 催化剂溶液分散在高表面积的载体

上确保催化剂和气体进料间的良好接触，这是本领域的公知技术，称为负载型液相催化。

特别地当原料组合物含有乙炔和乙烯时，不同的醛化阶段可在不同的条件下进行，乙炔转化比乙烯所用的条件更苛刻（例如温度或催化剂浓度或配位体浓度更高）。这可利用两或多个串联的反应器实现，随着原料从一个反应器移至下一反应器条件的苛刻性增加，或在活塞流反应器中，随着沿活塞流反应器的长度向下游移动温度增加。即使组合物中不存在乙炔也可采用这种多级操作。

在醛醇缩合步骤或本发明方法的各步骤中用作反应物的丙醛，如上述某些具体实施中，可通过 C_2 不饱和烃的羰化反应得到。如需要，羰化可在产生丙醛的条件下进行，丙醛可通过格氏伯特反应缩合和脱水产生要求的 C_6 醛，如 Burk 等，J. Mol. Cat., 33(1) 1-21 中所述。

在其它具体实施中，可用其它方法得到丙醛，例如通过丙醇脱氢（例如在铜催化剂上）、丙烯醛脱氢、丙烷生物氧化、丙醇部分氧化（由生物氧化所得或其它方法如用空气氧化所得）、或 1-丁烯臭氧化。

在进行缩合所需的条件下，两分子醛缩合形成 3-羟基丁醛，通常立即脱水形成碳原子数为原来两倍（或在交叉醛醇缩合中为两种不同醛的碳原子之和）的不饱和醛是公知的。一般地，在温和地升高的温度如 40 至 200 $^{\circ}C$ 和压力如 0.01 至 2 MPa、优选 0.1 至 2 MPa 下，反应物可为气相或液相。反应一般在催化剂存在下进行，催化剂可为固体或液体，且可为酸性或优选为碱性。虽然可使用有机碱，但优选无机强碱，例如碱金属氢氧化物或碳酸盐，利于为水溶液形式的。在其它具体实施中，可使用固体催化剂，例如金属氧化物，尤其是氧化钛或氧化镁。上述条件一般适用于本发明的醛醇缩合工艺步骤；在所述优选条件下，脱水非常快且基本上完全。

所要的饱和 C_6 醛及其后继分子利于有 2, 4-二甲基庚烷的烃骨架。为使所要 C_6 产物产率最高，已发现在第一和第二醛醇缩合之间将 2-甲基-2-戊烯醛氢化成 2-甲基戊醛是有利的。不影响羰基的不饱和的选择性氢化可用任何本身已知的用于此用途的催化剂在气/液或气相中进行。适合的氢化催化剂的实例可提及钨，例如负载型钨催化剂，例如用氧化铝或碳载体，在相对温和的条件下，例如氢气压力最高至 3 MPa，优选在 0.5 至 2.0

MPa 之间, 温度在 80 至 200 °C 的范围内, 可选地在惰性溶剂中。适合的溶剂包括脂族、脂环族和芳族烃或氧化的溶剂如醇、酯和醚。

第二醛醇缩合 - 丙醛与 2 - 甲基 - 2 - 戊烯醛反应或优选与 2 - 甲基戊醛反应, 可在与第一缩合类似的条件下进行。

如果要从所述第二醛醇缩合的中间产物 - 2, 4 - 二甲基 - 2, 4 - 庚二烯醛或优选 2, 4 - 二甲基 - 2 - 庚烯醛制备饱和的 C₉ 醛 2, 4 - 二甲基庚醛, 可如前面对饱和 C₆ 醛的制备所描述的进行进一步的氢化。如果所要的终产物是对应的 2, 4 - 二甲基庚酸, 也便于使用此步骤。

然而, 如果所要的产物是饱和醇 2, 4 - 二甲基庚醇, 则需要时可采用更剧烈的氢化条件, 与此同时发生乙烯属不饱和的氢化和羰基的还原。为此, 反应可在本身已知的催化剂体系存在下和在本身已知的条件下进行。例如, 催化剂可以是 Ni、阮内 Ni、Pt 或 Pd, 部分还原的氧化铜、氧化铜/氧化锌、铜铬铁矿 (copper chromite)、铜基催化剂利于与钴或镍催化剂组合使用; Ni/Mo; Co/Mo 或载于碳上的 Mo, 可选地以它们的硫化形式。上述任何催化剂可单独使用或组合使用; 镍为优选的催化剂。条件可包括例如氢气压力为 2 至 30 MPa 和温度在 100 至 240 °C 的范围内。

如果要为饱和 C₉ 醛的用途保持若干选择, 本发明还提供不饱和醛的两级氢化, 第一级在温和的催化剂例如上述的钯催化剂存在下在第一反应器中进行, 产生饱和醛。其可用上述较强的催化剂之一例如 Ni 在第二反应器中进一步被氢化。或者, 所述饱和醛可被氧化, 或进一步醛醇缩合, 例如与丙醛产生 C₁₂ 醛, 本发明也提供了该醛及其衍生物的生产, 通过上述路线或通过 C₆ 醛的二聚。

除具有灵活性之外, 此方法还有便于更好地控制氢化反应的优点, 如果氢化反应在单一反应器中进行而从不饱和醛至饱和醇, 由于两键同时氢化时释放的热量可能导致温度过度增加。需要控制如此高度放热的反应, 而增加了反应器的成本。

饱和醛氧化成对应的羧酸可用本身已知的任何方法进行, 即现有技术中实际应用的或文献中描述的方法。氧化便于用氧进行, 如需要或要求则在催化剂存在下。催化剂可提及含有金属阳离子如铜、钴或锰的溶液。

当要经醛醇缩合形成 C₉ 醛的己醛是 2 - 甲基戊醛时, 在本发明的若干具

体实施中，它可能最易通过丙醛的醛醇缩合和所得己烯醛中不饱和的氢化得到。在其它具体实施中，该己醛可通过该路线或其它路线得到。

然而，在再另一些具体实施中，可用其它己醛。例如，可由合成气得到正 C_6 醛，通过费-托法，所得链烷烃水合形成链烷醇，再脱氢成链烷醛。合成正己醛的其它路线包括 $C_6 \alpha$ -烯烃的水合、 C_5 齐格勒法烯烃的羰化、和椰子或棕榈仁油醇的油脂水解，接着脱氢。正己醛的交叉醛醇缩合产生壬醛异构体的混合物，包括 2-甲基-2-辛烯醛和 2-丁基-2-戊烯醛，可被氢化成对应的饱和醛，可再进一步氢化成对应的饱和醇，包括 2-甲基辛醇或 2-丙基己醇，（如需要在组合的工艺中），或氧化成对应的酸，包括 2-甲基辛酸和 2-丙基己酸。或者，壬醛可被氢化成对应的不饱和醇，包括 2-甲基-2-辛烯醇和 2-丁基-2-戊烯醇。

关于由丙醛形成 C_9 物质的上述反应序列可以各种不同的方式进行，例如：

在三聚序列的第一实施方案中，在第一醛醇缩合区进行丙醛的二聚，不饱和产物在第一氢化区选择性地氢化成 2-甲基戊醛，所得二聚产物和另外的丙醛在第二醛醇缩合区缩合，分离三聚反应产物和任何残留的二聚物，三聚物在第二氢化区按需要氢化成饱和醛或饱和醇，残留的二聚物返回第一氢化区。

在此实施方案的一种改变中，在第一醛醇缩合区中进行丙醛的二聚，不饱和产物在第一氢化区选择性地氢化成 2-甲基戊醛，所得二聚产物和另外的丙醛在第二醛醇缩合区缩合，在任何残留的二聚物存在下在第二氢化区将三聚物氢化成饱和醛，分离三聚物 and 任何残留的二聚物，残留的二聚物返回第二醛醇缩合区，如需要，饱和醛在第三氢化区氢化成饱和醇。

在第二实施方案中，仅提供单一的醛醇缩合区，在该区中进行丙醛的二聚和丙醛与 2-甲基戊醛的反应形成不饱和的三聚物，将混合的反应产物分离成含 C_9 的组分和含二聚物的组分，含二聚物的组分通入第一氢化区，在此不饱和的二聚物选择性地氢化成 2-甲基戊醛，来自第一氢化区的产物返回醛醇缩合区，含 C_9 的组分在第二氢化区氢化成饱和醛或饱和醇（如需要）。

在此实施方案的一种改变中，将来自醛醇缩合区的混合反应产物通入第

一氢化区，在此将不饱和的二聚物和三聚物选择性地氢化成饱和的二聚和三聚醛，将混合的饱和醛分离成含二聚物的组分和含三聚物的组分，含二聚物的组分返回醛醇缩合区，如需要可使含三聚物的组分在第二氢化区氢化成饱和的醇。

在第一和第二实施方案中，如需要可将与三聚物或 C_9 反应产物分离后的二聚物醛进一步分离成饱和的和饱和的 C_6 醛，仅将不饱和的组分返回第一氢化区，饱和的组分返回醛醇缩合区或第二醛醇缩合区。然而，若第一氢化区中的条件能使饱和的醛不进一步氢化成醇，则饱和的醛可利于在不分离的情况下返回第一氢化区，在其中作为惰性稀释剂协助温度控制；有两个醛醇缩合区时，如需要可使饱和的醛返回第一区。

在第三实施方案中，提供一多用途的反应区，在其中进行丙醛的醛醇缩合、2-甲基-2-戊烯醛选择性氢化成2-甲基戊醛、和2-甲基戊醛与丙醛的醛醇缩合，形成包括二聚和三聚醛的反应混合物，分离该反应混合物，三聚醛通入氢化区形成饱和醛或饱和醇（需要时），二聚醛返回多用途反应区。

在所有三种实施方案中，醛醇缩合催化剂（利于以水溶液形式）加入至少第一区，在其中进行醛醇缩合；由于醛醇缩合产生水，所以利于使所述催化剂与产生的水分离，并将催化剂返回醛醇缩合区。在第一实施方案中，利于也将催化剂溶液加入第二醛醇缩合区。

在第四实施方案中，提供一多用途反应区，在其中进行丙醛的二聚和丙醛与2-甲基戊醛的反应，且在该反应区内，通过蒸馏分离所述二聚物和三聚物组分，不饱和的二聚物通入第一氢化区，选择性地氢化成2-甲基戊醛，再返回多用途区，含 C_9 的组分在第二氢化区氢化成饱和醛或醇（需要时）。在此实施方案中，利于将至少一些由醛醇缩合产生的水作为含有二聚物的蒸汽除去、冷凝、而从中分离。

在含有两或多种不同醛的醛醇缩合区，可发生若干不同的反应。一般地，在本发明方法利于使用的条件下，较小的醛比较大的醛更易反应，部分是由于其在含催化剂的水相中溶解度较高；另外线型或分支少的醛比支化或分支多的醛更易反应（ α -支化的醛特别不易反应而不能自醛醇缩合）；因此，如本发明中，在需要实现 C_6 和 C_3 醛“交叉醛醇缩合”的场合，

在上述第一实施方案中在第二醛醇缩合区希望使两个 C_3 分子的缩合最少。为此，利于保持饱和的 C_6 醛的化学计量相对于 C_3 醛过量，优选摩尔比至少 1.5: 1。而且，利于在第二区使 C_3 醛几乎完全反应。在第二实施方案中，希望保持这样的 C_6 与 C_3 醛的化学计量比，以致以与饱和 C_6 醛被交叉醛醇缩合反应消耗相同的速率形成不饱和的 C_6 醛。

如需要可通过现有技术中公知的方法分离本发明方法中产生的立体异构体，本发明也提供它们的对映形式的产品。

由本发明方法生产的 C_9 酸可用于生产醇酸树脂、合成润滑剂和冷冻机油。该 C_9 酸与一元醇的酯特别适用于作润滑剂和润滑剂组分，所述醇特别是有至少 6 个碳原子、特别是 6 至 24 个碳原子、更特别是 6 至 12 个碳原子的链烷醇。该 C_9 酸与多元醇的酯也特别适用于此领域，所述多元醇即含有至少两个羟基的醇，例如季戊四醇、二（季戊四醇）、三（季戊四醇）；三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、三羟甲基丁烷、及其二聚物和三聚物；和新戊二醇。

因此本发明还提供一种有至少 6 个碳原子、特别是 6 至 24 个碳原子、更特别是 6 至 12 个碳原子的一元醇和 2, 4 - 二甲基庚酸的酯。本发明进一步提供一种多元醇和 2, 4 - 二甲基庚酸的酯（除季戊四醇、2 - 甲基己酸和 2, 4 - 二甲基庚酸的四酯之外），和含有该酸与多元醇的这种酯的冷冻剂流体。

该酸的衍生物特别是它们的酯特别适用于为生物降解的润滑剂体系提供组分。通过多元醇与该 C_9 酸的部分酯化 - 即分子中留有未反应的羟基的酯化，可制备有氧化稳定性的润滑剂。该酸的金属盐可用作催化剂、涂料干燥剂、和 PVC 稳定剂，而该酸的过氧酯适用于作聚合引发剂。

所述 C_9 醛是有价值的中间体，特别是在生产 C_9 胺、醚胺、和香料工业的组分，例如通过与苯甲醛缩合。

如上所述，由本发明方法生产的饱和 C_9 和其它醇，主要为 2, 4 - 二甲基庚醇，它们本身可在热塑性塑料和纺织工业中作为加工助剂，和用作涂料和油漆的溶剂。它们适用于在醚例如乙氧基化物和其它洗涤剂基料的制造中作为中间体。它们在以下酯的制造中作为中间体是特别有价值的，所述酯适用作溶剂、涂料聚结剂、增塑剂、粘合剂、粘度指数改进剂、合成

润滑剂、润滑剂组分、水力流体、十六烷值增进剂、钻孔流体、热塑性塑料和纺织加工助剂、可聚单体（例如与丙烯酸和甲基丙烯酸）和香料，通过与适合的酸反应制造所述酯，例如与一元或多元酸（如三元或更特别的是二元酸）、或适合的酸衍生物（如酐）反应，或通过与其它酯如甲酯的酯基转移作用。

所述酸可以是无机酸或有机酸；如果是后者，优选是羧酸。在有机酸中，用于制造增塑剂优选芳香酸，但也可采用脂肪酸。作为酸的例子，一般地可提及乙酸及其同系物，例如丙酸、丙烯酸、新癸酸、月桂酸、硬脂酸、异硬脂酸、芥酸、邻苯二甲酸（1，2-苯二甲酸）、间苯二甲酸、对苯二甲酸、己二酸、富马酸、壬二酸、癸二酸、偏苯三酸、1，2，4，5-苯四酸、妥尔油、环烷和萘型酸（naphthenic and naphthalene-type acids）、碳酸、磷酸、亚磷酸和C₆至C₁₃含氧和新酸。与一元酸和二元酸的酯是优选的润滑剂和润滑剂组分；所得的酯利于含有15至40个碳原子；己二酸酯和邻苯二甲酸酯特别优选用于润滑剂的生产。

因此本发明还提供一种2，4-二甲基庚醇的酯，特别是该醇与多元酸的酯，尤其是与二元酸的酯，除邻苯二甲酸2，4-二甲基庚基4，6-二甲基庚基酯之外。本发明还提供一种多元酸的酯，其中所有酸基均被2，4-二甲基庚醇酯化，特别是两个酸基均被酯化的二元酸。在本发明所提供的具体酯中，可提及例如乙酸2，4-二甲基庚酯、1，2-苯二甲酸和己二酸的双（2，4-二甲基庚基）酯，和1，2，4-苯三甲酸的三酯，后者提供一种有良好电性能的增塑聚合物。在氯乙烯聚合物组合物中，该增塑剂酯特别是邻苯二甲酸酯作为聚合物的软化助剂，给定硬度的增塑聚合物（如PVC）所含的聚合物比用其它C₉邻苯二甲酸酯制备的可比增塑材料所含的聚合物少，从而使本发明的酯因所得体积值的优越性而有经济效益。该邻苯二甲酸酯在制造汽车密封胶组合物中也有优点，部分原因是由于它们增加了组合物的粘度并增强了组合物的粘度稳定性。它的氧化稳定性、耐着色性和发泡性可与Jayflex DINP的那些相比。

所述乙酸酯有一种特有的花香味，可用作香料。

本发明还提供一种包括多元酸和链烷醇混合物的酯的增塑剂组合物，所述链烷醇混合物包括较大比例的2，4-二甲基庚醇和较小比例（最多50

%) 的有 6 至 12 个碳原子的另一种或多种链烷醇, 所述有 6 至 12 个碳原子的链烷醇包括例如 2 - 甲基戊醇和 2, 4, 6 - 三甲基壬醇。其它链烷醇可以是线型或支化的, 或其混合物。

如果醛醇缩合反应混合物中还存在除丙醛之外的醛, 则由于交叉醛醇缩合, 将形成有一碳原子数范围的醛醇缩合产物的混合物。因此, 本发明还提供由所得醇混合物与酸反应所得的酯。显然当酸为多元酸时, 将存在混合酯。

然而, 如需要, 可将该混合物分离成不同的馏分, 然后用作各种衍生物的中间体。例如, 如果 2 - 甲基丙醛与起始丙醛一起存在, 则它必然与丙醛缩合, 先产生 2, 4 - 二甲基 - 2 - 戊烯醛, 氢化后得到 2, 4 - 二甲基戊醛, 另一醛醇缩合步骤之后得到 2, 4, 6 - 三甲基 - 2 - 庚烯醛, 氢化后得到 2, 4, 6 - 三甲基庚醛, 它可通过氧化得到 2, 4, 6 - 三甲基庚酸或通过氢化得到 2, 4, 6 - 三甲基庚醇。该酸和醇都可为通常的衍生物例如多元醇酯或增塑剂酯提供特殊的优点, 因此它们也由本发明提供。在其它实施方案中, 正丁醛或异丁醛 (2-甲丙醛) 或正丁醛和异丁醛的混合物可与丙醛一起混合存在, 用于至少一个醇醛缩合中。

更特别地, 该酯可以是酸、特别是多元酸和链烷醇的混合物的反应产物, 所述链烷醇的混合物包括较大比例的 2, 4 - 二甲基庚醇和较小比例 (最多 50 %, 特别是最多 25 %) 的 C₁₀ 链烷醇。

本发明进一步提供一种包括根据本发明的增塑剂酯的组合物或增塑剂组合物, 及由此增塑的聚合物。本发明还提供一种由该增塑聚合物形成的成形结构。所述酯利于由本发明的方法制成。

所述酯可通过本身已知的或文献中描述的方法, 由醇和相关的酸或适当时优选酐, 可选地在溶剂存在下制备。一般采用升温和减压以通过除去产生的水使反应趋于完全。可采用催化剂。适合的催化剂包括例如钛催化剂如钛酸四烷基酯、特别是钛酸四异丙酯或原钛酸四辛酯, 或磺酸如对甲苯磺酸或甲磺酸。反应产物中存在的任何催化剂可通过碱处理和水洗除去。醇的用量利于相对于酸中酸基的数量稍微过量, 例如过量 10 至 25 % 摩尔。

本发明的酯可用作许多聚合物的增塑剂, 例如乙酸纤维素; 芳族乙烯系化合物如苯乙烯的均聚物和共聚物, 或乙烯基酯与羧酸的均聚物或共聚

物，如乙烯/乙酸乙烯酯共聚物；含卤聚合物，特别是氯乙烯的均聚物和共聚物，更特别是与羧酸的乙烯基酯、不饱和羧酸的酯如甲基丙烯酸酯、和/或烯烃的那些共聚物；丁腈橡胶；和后氯化的氯乙烯聚合物。特别感兴趣的是聚氯乙烯。

增塑剂的比例可在很宽的界限内改变，但一般为每 100 份聚合物 10 至 200 份（重），更特别的是每 100 份聚合物 20 至 100 份（重）。

本发明的酯可单独用作增塑剂，或与其它增塑剂混合，其它增塑剂例如二丁基、二戊基、二己基、二庚基、二辛基、二壬基、二癸基、双十一基、双十二基、双十三基的邻苯二甲酸酯、偏苯三酸酯或己二酸酯，或邻苯二甲酯丁基苄基酯，或其混合物。它们也可与次级增塑剂如氯化石蜡、Texanol 的异丁酸酯、或操作油一起使用。如果混合使用，增塑剂的总比例利于在上面给出的范围内。

本发明的增塑聚合组合物可制成多种形式，并有各种最终应用。例如，它们可以是干混、糊、或增塑溶胶形式的，取决于所用树脂的等级。例如，它们可以浸涂、喷涂、注射模塑或旋转模塑、挤压的方式用作涂料，或用作自支持的膜和薄片，并可容易地发泡。最终应用包括铺地材料、墙面涂料、模压制品、装饰材料、皮革代用品、电绝缘材料特别是电线和电缆、涂层织物、玩具、和汽车零件。

由 2，4 - 二甲基庚醇增塑的聚合物的性能可与使用目前可得到的 C₈和 C₉链烷醇增塑剂酯的那些相比。与邻苯二甲酸二乙基己酯相比，所述增塑剂的挥发性较低，其它性能大体相当，而与邻苯二甲酸二异壬基酯相比，其中所述醇由丁烯二聚烯烃衍生，增塑溶胶的粘度稳定性增强，且如上所述，有单一异构体产品的优点。

下面通过仅参考附图的实施例更详细地描述本发明方法的各种实施方案，其中：

图 1 至 6 均为由 C₃醛生产 C₉醇的方法的示意图，

图 1 和 2 为采用两个醛醇缩合反应器和一个分开的中间体氢化反应器的实施方案；

图 3 和 4 为采用单一醛醇缩合反应器和一个分开的氢化反应器的实施方案；

图 5 为其中单一反应器用于氢化和醛醇缩合的实施方案;

图 6 为其中单一反应器用于醛醇缩合和醛醇缩合产物分离的实施方案;
和

图 7 说明有改变的氢化步骤的实施方案。

每个图中, 低于 100 的参考标号指进料和产物物流。

参考图 1, 醛单体 14 和催化剂溶液 15 加入自醛醇缩合反应器 102 中, 在其中发生二聚产生 α , β - 不饱和二聚醛和水 16。除去水相 18, 并将有机相 17 与氢气 19 一起送至选择氢化反应器 104。在选择氢化反应器 104 中, α , β - 不饱和二聚醛转化成饱和二聚醛 9。然后饱和二聚醛进入交叉醛醇缩合反应器 106, 在催化剂溶液 2 存在下与外加的醛单体 1 交叉缩合。在交叉醛醇缩合反应器中, 饱和二聚醛利于相对于单体醛化学计量过量。这增强了交叉醛醇缩合反应器中三聚物生产的选择性并抑制单体自缩合。在交叉醛醇缩合反应器中利于使单体醛反应至几乎完全转化。从交叉醛醇缩合产物 3 中除去水 5, 有机相 4 送入分离器 108。在分离器中, 三聚醛和重的副产物 10 作为塔底沉积物排出, 二聚醛和轻组分作为塔顶馏出物 6 取出。二聚醛可选地在分离器 110 中进一步分离成饱和二聚醛 7 和不饱和二聚醛 8。饱和二聚醛 7 循环至交叉醛醇缩合反应器 106, 不饱和二聚醛 8 循环至选择氢化反应器 104。如果省去分离器 110, 则物流 6 可全部加入选择氢化反应器 104, 或将其分成两部分, 一部分加入反应器 104, 另一部分加入交叉醛醇缩合反应器 106。经必要的修正, 这适用于所有实施方案, 因为从分离器 108 取出三聚物后的有机相中有可能分离出水相 5。可从物流 6 或 7 中除去少量清除物流以防止轻副产物在循环回路中积累。

可选地在塔(未示出)中进一步蒸馏除去重组分之后, 在氢化反应器 112 中用氢气 19 氢化三聚醛产物 10, 产生饱和醇 11。在产物提纯区 114 中除去副产物 12, 产生高纯的较高醇 13。来自工艺 5, 18 的水送入催化剂再生区(未示出), 将含水物流浓缩回到其原来的浓度, 而作为催化剂物流 2, 15 返回工艺中。

参考图 2, 其示出图 1 中说明的实施方案的一种改变, 来自交叉醛醇缩合反应器 106 的产物的有机相 4 通入氢化反应器 130, 在其中选择氢化成饱和二聚和三聚醛。产物通入分离器 132, 由此二聚醛 7 返回交叉醛醇缩

合反应器 106，三聚醛 34 通入氢化反应器 112 而制成饱和醇 11。

在图 3 的实施方案中，仅用一个醛醇缩合反应器。所有单体醛均与饱和二聚醛 7，9 和催化剂溶液 2 一起加入醛醇缩合反应器 122。在此醛醇缩合反应器 122 中，单体醛既自缩合产生饱和二聚物，又与饱和二聚醛交叉缩合产生不饱和三聚物。利于控制二聚物与单体醛的化学计量比以使所要产物的选择性最佳。除去水 5、产物分离和循环 108，110、氢化 112 和产物提纯 114 都与图 1 中的相应步骤相同。

参考图 4，其示出图 3 中说明的实施方案的一种改变，来自单一的交叉醛醇缩合反应器 122 的产物的有机相 4 通入氢化反应器 130，在其中选择氢化成饱和二聚和三聚醛。产物通入分离器 132，由此二聚醛 7 返回醛醇缩合反应器 122，三聚醛通入氢化反应器 112 而制成饱和醇 11。

在图 1 至 3 的每种实施方案中，物流 6 或图 2 的物流 7 中饱和二聚醛与不饱和二聚醛的分离是可选的。如果所述选择氢化未将大部分饱和二聚醛转化成醇，则物流 6 或 7 可直接循环回选择氢化反应器 104，而不损失总工艺的产率。所述饱和二聚醛将作为惰性稀释剂通过选择氢化，这作为控制选择氢化的温度的手段将是有利的。

在图 5 所示的实施方案中，醛单体 51、催化剂水溶液 52、和氢气 53 加入多用途反应器 142。反应器 142 还含有多相氢化催化剂，如负载在碳上的钯。在此反应器 142 中，同时进行三种主要反应；它们是：单体醛的自缩合产生 α ， β -不饱和二聚醛， α ， β -不饱和二聚醛的选择氢化产生饱和二聚醛，和单体与饱和二聚物的交叉缩合产生 α ， β -不饱和三聚醛。由此反应器 142 排出的由饱和及不饱和二聚和三聚醛组成的流出物 54，送入相分离器 144，在其中除去含水催化剂 55 和未反应的氢气 56。有机流出物 57 送入蒸馏塔 146，分成三聚醛和较重组分的塔底馏出物 58 和二聚醛和较轻组分的塔顶馏出物 59。塔顶馏出物流 60 循环回多用途反应器 142。可从该循环物流中取出清除物流 61 以防止不想要的较组分积累。蒸馏的塔底馏出物可选地进一步蒸馏以减少重组分，如需要可将所述清除物流送入完全氢化反应器 148，在其中不饱和及饱和醛完全氢化成饱和醇 62。然后根据下游应用的需要在提纯区 150 提纯该醇物流，所要的产物在物流 63 中送出，杂质在物流 64 中除去。

反应器 142 中利于碳-碳双键的氢化，但不利于碳-氧双键的氢化。因此，一些不饱和三聚醛被氢化形成饱和三聚醛，其存在于反应器 142 的流出物中。此饱和三聚醛在反应器 148 中完全氢化时产生饱和醇产物。

如果反应器 142 中的氢化条件极高（高温和氢气分压），则除碳-碳双键之外，碳-氧双键也可被氢化，导致第一反应器中产生饱和二聚和三聚醇。要使三聚物的选择性最大，这是不希望的。然而，如果也想要二聚醇或其它中间体，则这不是有害的，甚至可能是想要的。

在图 6 的实施方案中，类似图 3 的实施方案，仅使用一个醛醇缩合反应器 122，但在此实施方案中，反应器 122 是在其中进行各种分离的蒸馏塔型的。单体醛 1、催化剂溶液 15、和饱和二聚醛 9 加入塔中，通过阀 152 计量单体醛进料控制二聚醛与单体醛的比例。醛醇缩合所得的水-物流 5 与不饱和二聚醛 16 一起从塔顶送出，在分离器 154 中从醛中分离出。不饱和二聚醛在选择氢化反应器 104 中氢化成饱和醛，而返回反应器 122。

三聚醛和催化剂溶液 15 作为塔底馏出物从反应器 122 中取出，在分离器 156 中分离，催化剂溶液 15 返回反应器 122，而三聚醛在塔 158 中与重组分分离后通入如前面图中所示的完全氢化和进一步处理中。

参考图 7，示出图 1 至 5 所示的简单氢化反应器 112 或 148 的一种可选方案。在图 7 中，壬烯醛物流 10 先加入选择氢化反应器 162，由此饱和醛物流由管线 164 输送，从中分出一支管 166，将在后面涉及。饱和醛物流在换热器 168 中冷却后，加入进一步的氢化反应器 170，形成饱和醇。

如需要，可将管线 164 中的饱和醛取出一些或全部通过管线 166 送至氧化反应器，在那里生产 C₉ 酸。

一般地，以上所指不饱和二聚醛将是 2-甲基-2-戊烯醛；饱和二聚醛将是 2-甲基戊醛；双和单不饱和的、和饱和的三聚醛将分别是 2, 4-二甲基-2, 4-庚二烯醛、2, 4-二甲基-2-庚烯醛、和 2, 4-二甲基庚醛，饱和醇将是 2, 4-二甲基庚醇，但也可形成其它异构体。

以下实施例说明本发明，其中除非另有说明，份和百分率均基于重量。

部分 A - 醛化

实施例 1

将铑以 $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 或 $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ 的甲苯溶液的形式加入一反应

器中, 其中 PPh_3 为三苯膦, 所述反应器为装有搅拌器和温度控制装置的 300ml 不锈钢高压釜。 $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ 是从 Strem Chemicals 购得的, 以得到的形式使用。 $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 是按 Inorg. Synth. 1974, 15, 59 中所述的方法由 $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ 制备。溶液在氮气流下加入高压釜。然后用合成气 ($\text{H}_2/\text{CO} = 1$) 充满所述装置。当就地制备催化剂时, 在室温下将高压釜加压至约 0.5 MPa, 再加热至 100 °C, 并保持在该温度下约 30 分钟。独立试验证明在这些条件下铑由于氢化而失去乙酰丙酮基配位体, 生成的氢化羰基·三苯膦基合铑配合物 ($\text{HRh}(\text{CO})_x(\text{PPh}_3)_y$, $x+y=4$) 催化醛化反应而未表现出任何诱导期。当用 $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 作为 Rh 源时, 不需预制催化剂。

需要时, 可将高压釜通过调节阀与 500 ml 的高压缓冲气体贮罐相连。

在室温下用气体混合物 No. 1 充满和加压含有预制催化剂溶液的反应器, 气体混合物 No. 1 含有乙烯、乙烷、乙炔、二氧化碳、氢、甲烷、一氧化碳和氮, 比例在表 1 中给出。用气体体积分析法确定气体加入反应器中的量。此实施例中 P/Rh 比为 300, 反应温度为 100 °C。加入的催化剂的组成在表 1 的附注中给出。反应混合物加热至 100 °C 后, 观察到高压釜中压力迅速下降, 表示发生耗气反应。约 45 分钟后通过将反应混合物冷却至 15 °C 停止反应时, 该压降明显放慢。系统冷却至低于室温后, 取出气体和液体试样, 由 GC 分析。结果示于表 2。

表 1

多组分合成气 (气体混合物 No. 1) 在 100 °C 下醛化

化合物	x° (v%)	n° (mmol)	n^f (mmol)	dn (mmol)
C_2H_4	9.91	9.49	0.77	-8.72
C_2H_6	3.26	3.12	1.69	-1.43
C_2H_2	6.83	6.54	1.08	-5.46
CO_2	2.53	2.42	1.51	-0.91
H_2	48.27	53.09	47.17	-5.92
CH_4	11.70	11.21	9.14	-2.07
CO	17.50	23.32	8.65	-14.67
丙醛*	--	--	14.20	+14.20

总计	100.00	109.19	84.21	-24.98
----	--------	--------	-------	--------

反应条件: 甲苯: 60ml, 甲基环己烷 (GC 的内部标准): 0.8 ml, Rh: 64.3 μ moles, PPh₃: 19.3 mmol, $p^\circ = 800$ kPa (在 100 °C), 在 100 °C 下的反应时间: 45min。

表中符号: x° = 初始气体浓度, n° = 气相中的初始摩尔数, n^f = 气相中的最终摩尔数, dn = 气相中的摩尔数变化。

*液体 GC 结果。

实验结束时取出的溶液试样为鲜桔黄色, 表现出含乙炔和乙烯的多组分合成气混合物的转化中的活性催化剂体系。

实施例 2 至 8

这些实施例说明改变 Rh: PPh₃ 比的影响。

以与实施例 1 相同的方法制备和加入催化剂溶液。使溶剂 - 四甘醇二甲醚 (tetraglyme) 在用前脱气, 该溶剂也在液体产物试样的 GC 分析中用作内部标准。每个实施例中所加入的溶液体积和总的初始气体是相同的, 分别为 70ml 和 95mmol。装置与实施例 1 中的相同, 但来自标定体积的高压注射罐的进料管线安装在调压阀和高压釜之间的进料管线中。该注射罐用于将已知量的乙烯/乙炔混合物注入高压釜中。每个实施例中的乙烯和乙炔进料均分别为约 15.4 和 6.4mmol。

在恒定的 1 MPa 总表压和 120 °C 下进行间歇式动态试验。进行反应时, 通过调压阀从高压气体贮罐供应合成气 ($\text{CO} / \text{H}_2 = 1$) 保持恒压。通过读罐内压力随时间的变化监测反应。每次试验后通过液体和气体产物的 GC 分析确定乙烯和乙炔的总转化率。仅检测反应的两种产物, 是作为主要产物的丙醛和少量的乙烷。然后使总转化率与试验期间罐中的总压降和总的气体消耗相关联。假设压降和 C_2 不饱和物的转化率间线性相关, 计算反应速率。这六个实施例的催化剂组成和结果示于表 2 中。

表 2

实施例	PPh ₃	Rh	P/Rh	初始速率	总的 C_2 转化
	(mmol)	(μ		(mol/mol	率
		moles)		Rh/sec)	(%)

2	1.17	37.7	31	0.04	80
3	4.32	37.7	115	0.1	80
4	8.45	37.4	226	0.3	80
5	16.37	37.6	435	0.9	92
6	23.40	38.0	660	2.1	99
7	30.93	18.8	1644	2.1	99

表 2 中的动态数据表明催化剂的活性随磷的浓度增加而显著增加。最终的溶液为桔黄色。

部分 B - 醛醇缩合 & 氢化

实施例 8 和 9

实施例 8 和 9 证明丙醛的自缩合，醛醇缩合工艺的第一步。实施例 9 表明：当反应混合物中存在惰性溶剂时，重组分的形成减少。

实施例 8

丙醛的自缩合

向一 300ml 的高压釜中加入 66g 一摩尔浓度的氢氧化钠溶液。将催化剂溶液加热至 100 °C，然后在 0.76 Mpa 至 1.86 Mpa 的压力下，1295 rpm 搅拌下，以 14 分钟加入 110.83 g (1.908 mole) 丙醛和 2.61 g (0.0183 mole) 癸烷 (内部标准)。加完后取反应混合物试样用于 GC 分析。反应混合物含有：丙醛 (0.29%)、2 - 甲基 - 2 - 戊烯醛 (86.44%)、癸烷 (2.80%)、2, 4 - 二甲基 - 2 - 庚烯醛 (0.17%)、2, 4 - 二甲基 - 2, 4 - 庚二烯醛 (1.90%) 和重组分 (8.40%)。

实施例 9

丙醛的自缩合

向一 300ml 的高压釜中加入 50g 一摩尔浓度的氢氧化钠溶液和 77.86 g (0.925 mole) 环己烷。用 20 分钟将该两相混合物加热至 95 °C。在 95 °C 下，立即将 41.67 g (0.7174 mole) 丙醛和 0.9813 g (0.0069 mole) 癸烷 (内部标准) 加入搅拌的环己烷/氢氧化钠水溶液中。添加时反应混合物冷却至 79 °C，一分钟内回到 97 °C。然后取反应混合物试样用于 GC 分析。反应混合物含有：丙醛 (0.40%)、环己烷 (68.19%)、2 - 甲基 - 2 - 戊烯醛 (29.33%)、癸烷 (0.86%)、2, 4 - 二甲基 - 2, 4 - 庚二烯

醛（0.08%）和重组分（1.14%）。

实施例 10

由丙醛连续生产 2 - 甲基戊醛

(a) 醛醇缩合反应：将长 102 m 和内径 1.1 mm 的管状反应器浸入 60 ℃ 的恒温控制水浴中。向反应器入口加入 1050 ml/h 丙醛和 500 ml/h 一摩尔浓度的 NaOH 水溶液。该反应器的设计使停留时间短，同时提供利于相间接触的压降，相比降低重的副产物。反应器出口的压力为 1.5 MPa（绝压）。倾析反应器的流出物以分离水相和有机相，并用气相色谱分离有机相。其组成为：丙醛（0.2 wt%）、2 - 甲基戊烯醛（89.1 wt%）、重的副产物（10.7 wt%，其中约 2 wt% 为 2, 4 - 二甲基 - 2 - 庚烯醛，为最终所要醇酸的前体）。这相当于转化率为 99.8 %，2 - 甲基戊烯醛的产率为理论的 93 %。

(b) 醛醇缩合，用碳酸钠作催化剂：向实施例 10(a) 中所述的反应器入口加入 1050 ml/h 丙醛和 550 ml/h 的 5 wt % 碳酸钠溶液。恒温浴的温度设在 132 ℃。反应器出口的压力为 1.5 MPa（绝压）。倾析反应器的流出物以分离水相，并用气相色谱分离有机相。其组成为：丙醛（0.9 wt%）、2 - 甲基戊烯醛（88.7 wt%）、重的副产物（10.4 wt%）。这相当于转化率为 99.2 %，2 - 甲基戊烯醛的产率为理论的 88.8 %。

(c) 2 - 甲基戊醛的选择氢化：向长 1 m 和直径 1.25 cm、浸入恒温砂浴中的管状反应器中，装入 130ml 负载于碳上的钨催化剂颗粒（0.5%Pd）。以 75 l/h 速率向反应器中加入氢气。将部分(a)的产物以 150 ml/h 的速率泵入反应器中。反应器内的温度为 102 ℃，压力为 1.5 MPa（绝压）。定期地取反应器进料和产物试样，并由 GC 分析。典型的结果示于表 3 中。

表 3

组成，%	进料	产物
丙醛	0.12	0.21
2 - 甲基戊醛	0.00	84.04
2 - 甲基戊烯醛	86.63	0.8
2 - 甲基戊醇	0.00	0.63

重的副产物	13.25	14.32
	100.00	100.00

这相当于 2 - 甲基戊烯醛的转化率为 99.1 %。2 - 甲基戊醛的选择性为 97.9 %，2 - 甲基戊醇的选择性为 0.7 %。

实施例 11 和 12

这些实施例表明：当丙醛与 2 - 甲基戊醛交叉缩合，而不是与 2 - 甲基 - 2 - 戊烯醛交叉缩合时，对所要 C₉ 醛产物的选择性显著增强。

实施例 11

丙醛与 2 - 甲基 - 2 - 戊烯醛的交叉缩合

向 300ml 的高压釜中，加入 49.39g (0.503mole) 2 - 甲基 - 2 - 戊烯醛和 41.4g 氢氧化钠的摩尔溶液。在 35 分钟内将混合物加热至 122 °C。达到此温度后，在 122 - 125 °C、1225 rpm 搅拌和 1.2 Mpa 压力下，经 20 分钟的时间周期，加入 7.41 g (0.128mole) 丙醛、0.24 g (0.00169 mole) 癸烷、和 9.83 g (0.117 mole) 环己烷。加完后取反应混合物试样用于 GC 分析。反应混合物含有：丙醛 (0.67%)、环己烷 (13.32%)、2 - 甲基 - 2 - 戊烯醛 (63.63%)、2 - 甲基戊醛 (0.34%)、癸烷 (0.33%)、2, 4 - 二甲基 - 2 - 庚烯醛 (0.83%)、2, 4 - 二甲基 - 2, 4 - 庚二烯醛 (5.71%) 和重组分 (15.8%)。

实施例 12

丙醛与 2 - 甲基戊醛的交叉缩合

向 300ml 的高压釜中，加入 50g 氢氧化钠的摩尔溶液、69g (0.69 mole) 2 - 甲基戊醛和 1.41 g (0.0099 mole) 癸烷。在磁力搅拌 (1230 rpm) 下将混合物加热至 100 °C，在此温度下，经 32 分钟的时间周期，加入 20g (0.34mole) 丙醛、69g (0.69 mole) 2 - 甲基戊醛和 1.81 g (0.0127 mole) 癸烷的混合物。开始加入时压力为 0.86 Mpa，加完时增至 2.0MPa。然后取反应混合物试样用于 GC 分析。反应混合物含有：丙醛 (0.23%)、2 - 甲基 - 2 - 戊烯醛 (8.57%)、2 - 甲基戊醛 (81.91%)、癸烷 (1.87%)、2, 4 - 二甲基 - 2 - 庚烯醛 (5.37%)、2, 4 - 二甲基 - 2, 4 - 庚二烯醛 (0.05%) 和重组分 (2.01%)。

实施例 13

此实施例中，自缩合和交叉缩合在近似相等的速率下进行。由原料中丙醛与 2 - 甲基戊醛的比率和反应条件确定相对速率。而且，由于 2 - 甲基戊醛过量，它也起到类似实施例 9 中烃溶剂的作用，有助于相对实施例 8 降低重组分的形成。

向 300ml 的高压釜中，加入 69.5g 一摩尔浓度的氢氧化钠溶液。在磁力搅拌（1223 rpm）和 1.3 MPa 的压力下，在 48 分钟内将催化剂溶液加热至 125 °C。在 125 °C 下，经 12 分钟的时间周期，加入 13.65g（0.21mole）丙醛、96.15g（0.96 mole）2 - 甲基戊醛和 2.19 g（0.0154 mole）癸烷（内部标准）。在此加入期间压力增至 2.1MPa。然后取反应混合物试样用于 GC 分析，反应混合物含有：丙醛（0.17%）、2 - 甲基 - 2 - 戊烯醛（6.57%）、2 - 甲基戊醛（81.65%）、癸烷（1.88%）、2，4 - 二甲基 - 2 - 庚烯醛（9.31%）、和重组分（0.43%）。

此实施例中的净转化（排除过量的 2 - 甲基戊醛）是 13.5 g 丙醛（单体）与 8.2 g 2 - 甲基戊醛（饱和二聚物）化合产生 10.0 g 2，4 - 二甲基 - 2 - 庚烯醛（三聚物）和 7.1 g 2 - 甲基 - 2 - 戊烯醛（要被氢化和循环的不饱和二聚物）加缩合的水。

实施例 14

2 - 甲基 2 - 戊烯醛选择氢化成 2 - 甲基戊醛

设有沿高压釜壁固定的催化剂筐的高压釜中，装入 161 g 工业造粒的负载于氧化铝上的钯催化剂（0.5%Pd）。向高压釜中加入用己烷稀释的丙醛的醛醇缩合产物（粗 2 - 甲基 - 2 - 戊烯醛）。所述醛醇缩合产物是用 2M 氢氧化钠水溶液催化丙醛的反应得到的（水相与有机相的质量比为 1：4）。将反应产物的有机相与正己烷混合。由气 - 液相色谱法测定该混合物的组成为：丙醛（0.40%）、2 - 甲基 - 2 - 戊烯醛（13.18%）、较重的产物（6.42%）、和己烷（80%）。使 1000g 混合物在 100 °C 和 1.1 MPa 的氢气压力下氢化。通过定期取样和分析，测定氢化随时间的变化。表 4 示出 2 - 甲基 - 2 - 戊烯醛和 2 - 甲基戊醛的含量随时间的变化。

表 4

时间 (分钟)	2 - 甲基 - 2 - 戊烯 醛 (%)	2 - 甲基戊醛 (%)
0 (加料)	13.18	0
60	4.27	8.94
90	2.20	11.14
150	0.46	12.63

150 分钟之后, 将液体产物从反应器中排出, 并分析。组成为: 丙醛 (0.05%)、2 - 甲基 - 2 - 戊烯醛 (0.27%)、2 - 甲基戊醛 (13.14%)、2 - 甲基戊醇 (0.01%)、较重的产物 (6.46%)、己烷 (80.07%)。这相当于 2 - 甲基 - 2 - 戊烯醛的转化率为 98 %, 饱和醛 (2 - 甲基戊醛) 的选择性大于 99 %。

实施例 15

2 - 甲基 2 - 戊烯醛在无溶剂下选择氢化成 2 - 甲基戊醛

设有沿高压釜壁固定的催化剂筐的高压釜中, 装入 73 g 工业粒状的负载于活性碳上的钯催化剂 (0.5%Pd)。向高压釜中加入 990 g 丙醛的醛醇缩合产物 (粗 2 - 甲基 - 2 - 戊烯醛)。所述醛醇缩合产物是按实施例 14 中所述的方法得到的。由气 - 液相色谱法测定该混合物的组成为: 丙醛 (0.19%)、2 - 甲基 - 2 - 戊烯醛 (69.14%)、较重的产物 (30.67%)。使该产物在 100 °C 和 1.1 MPa 的氢气压力下氢化。

290 分钟之后, 将液体产物从反应器中排出。其组成为: 丙醛 (0.25%)、2 - 甲基 - 2 - 戊烯醛 (1.55%)、2 - 甲基戊醛 (63.00%)、2 - 甲基戊醇 (0.43%)、较重的产物 (34.77%)。这相当于 2 - 甲基 - 2 - 戊烯醛的转化率为 97.8 %。

实施例 16

用 NaOH 催化剂直接生产三聚物

向 300ml 的高压釜中, 加入 104.9g (1.8mole) 丙醛和 5.52 g (0.039 mole) 癸烷。在搅拌下将混合物加热至 146 °C, 然后加入 66.7 g 一摩尔浓度的 NaOH 水溶液。加入 NaOH 溶液时温度升至 158 °C。继续加热直至温度

达到 180 °C，然后使温度保持在 180 °C。一小时后，取反应混合物试样并用 GC 分析。反应混合物含有：丙醛（1.45%）、C₃副产物（0.8%）、2-甲基-2-戊烯醛（41.49%）、癸烷（6.94%）、C₉不饱和醛（16.06%）、和重组分（33.27%）。

实施例 17

用 TiO₂ 催化剂直接生产三聚物

向 300ml 的装有内催化剂筐的高压釜中，加入 37.4g TiO₂ 挤出物、87.0 g 丙醛、和 8.83 g 癸烷。在 35 分钟内将反应器加热至 220 °C。再经 55 分钟后，以接近 0.5 ml/min 的体积速率加入 87.0 g 丙醛。经三小时的总反应时间后，取样并通过 GC 得到以下组成：丙醛（1.85%）、C₃副产物（0.80%）、2-甲基-2-戊烯醛（32.39%）、癸烷（6.27%）、C₉不饱和醛（29.36%）、和重组分（29.35%）。

实施例 18

在单一反应器中由丙醛生产 C₉ 醛

向 300ml 的高压釜中，加入 80 g 一摩尔浓度的氢氧化钠水溶液和 20 g 载于 2 mm 碳上的 2 % 钨挤出物。在 2.1 MPa 的压力下将催化剂加热至 125 °C。在 125 °C 和恒定的氢气压力下，以 1.03 ml/min 的速率加入丙醛加壬烷（内部标准）。总共加入 124.78 g（2.15 mole）丙醛和 3.59 g（0.028 mole）壬烷。加完（155 分钟）后，取出反应混合物试样用于 GC 分析。上面的有机相含有：0.24% 丙醛、0.35% 丙醇、4.89% 2-甲基-2-戊烯醛、36.03% 2-甲基戊醛、0.01% 2-甲基-2-戊烯醇、4.49% 2-甲基戊醇、19.88% 2, 4-二甲基庚醛、28.38% 2, 4-二甲基-2-庚烯醛、0.96% 2, 4-二甲基庚醇、0.11% 2, 4-二甲基-2, 4-庚二烯醛、和 4.66% 重组分。

实施例 19

C₉ 醛完全氢化成 2, 4-二甲基庚醇

(a) 在 180 °C 用一摩尔 NaOH 溶液缩合丙醛所得的 C₉ 醛醇缩合产物，在真空下蒸馏，产生 2-甲基-2-戊烯醛（0.1%）、2, 4-二甲基-2-庚烯醛（2.3%）、2, 4-二甲基-2, 4-庚二烯醛（92.78%）、C₉ 副产物（3.17%）和重组分（1.65 %）。

将 34.5 g 载于氧化铝上的 16.0% 镍催化剂放入催化剂筐中。将所述筐插入 300ml 的高压釜中，并加入 160 g 上述馏出液（含有 148.45 g（1.074 mole）2, 4 - 二甲基 - 2, 4 - 庚二烯醛）和 19.46 g（1 mole）环己烷。在 2MPa 的氢气压力下将反应混合物加热至 130 °C。

保持恒温 and 恒定的氢气压力 40 小时后，测得反应混合物含有 120.3 g（0.834 mole）2, 4 - 二甲基庚醇（由 IR 和 NMR 分析证明），产率为 77.65%。

红外吸收峰出现在以下波数：3343.4、2956.7、2925.8、2872.8、1460.0、1379.0、和 1035.7 cm^{-1} 。

2, 4 - 二甲基庚醇的 ^{13}C NMR 结果

碳的排布	化学位移 (ppm)
1	68.43, 67.83
2	33.02
3	41.11, 40.62
4	29.69, 29.54
5	40.22, 38.88
6	19.98, 19.83
7	14.21
8 (2 - 甲基)	20.21, 19.18
9 (4 - 甲基)	17.22, 16.23

多重排布来自不同的立体异构体。

(b) 用类似的方式，将按实施例 12 中所述方法得到的含有 1.1% 轻馏分、92.0% 2, 4 - 二甲基 - 2 - 庚烯醛和 6.9% 重馏分的产物，加入包含装有 290 g 载于氧化硅上的 50 % 镍催化剂的筐的高压釜中，在氢气下加热至 140 °C。将 0.54MPa 的氢气加入高压釜中，加入氢气后间隔取样，GLC 分析，测定氢化的进行。结果示于表 5 中。

表 5

时间 (分 钟)	2, 4 - 二甲基 - 2, 4 - 二甲基庚 2 - 庚烯醛, %	醛, %	醇, %
-------------	--	------	------

0	92.0	0.0	0.0
10	30.2	31.4	24.5
20	4.2	25.9	54.0
30	0.7	4.3	79.6
60	0.5	0.5	87.2

240 分钟后, 分析液体产物。其含有: C_6 及更轻组分 2.2%、2, 4 - 二甲基 - 2 - 庚烯醛 3.1%、2, 4 - 二甲基庚醛 0.5%、2, 4 - 二甲基庚醇 85.6%、重组分 8.6%。

部分 C - 酯的生产和应用

实施例 20

2, 4 - 二甲基庚醇的邻苯二甲酸二酯的生产

向一 2 升的烧瓶中加入 473.8 g (3.28 mole) 2, 4 - 二甲基庚醇、203 g (1.37 mole) 邻苯二甲酸酐、和 0.55 g (0.00193 mole) 四异丙氧基钛。在搅拌和氮气清扫下将烧瓶加热至 220 °C 205 分钟。压力控制在 26 和 80KPa 之间。反应结束时, 99.92% 的邻苯二甲酸酐已反应。在 90 °C 下用 0.68 g 碳和 27 g 1 % Na_2CO_3 水溶液处理 1 小时, 真空干燥和过滤。然后通过蒸汽汽提除去未反应的醇。得到约 540 g 邻苯二甲酸双 (2, 4 - 二甲基庚基) 酯。

红外吸收峰出现在以下波数: 3438; 2800 至 3000 (宽峰)、1732、1600、1580、1465、1378、1274、1123、1070、1040、970、735、708 和 647 cm^{-1} 。

实施例 21

试验实施例 20 的产物在聚氯乙烯中作增塑剂的质量。

组合物 A 含有 100 份 Geon 30 (干混级 PVC) ; 50 份邻苯二甲酸酯, 2 份稳定剂和 0.25 份硬脂酸作为润滑剂。将该组合物混合, 在 166 °C 碾磨, 在 171 °C 模塑成试样。

组合物 B 含有 100 份 Geon 121 (增塑溶胶级 PVC) ; 70 份邻苯二甲酸酯; 和 2 份稳定剂。使该增塑溶胶组合物脱泡, 在 150 °C 胶凝 45 秒, 在 171 °C 压成试样。

试样的性能示于表 6 中。

表 6

	<u>A</u>	<u>B</u>
肖氏硬度	85.9	72.0
100 % 模量, MN/m ²	12.41	6.78
抗拉强度, MN/m ²	20.7	16.34
克拉希·伯格刚性温度, °C	-22.3	-37.5
脆性温度, °C	-27.7	-38.0
在 100 °C 下 7 天的重量损失, %	7.5	8.9
增塑溶胶粘度, Pas at 39.7 sec ⁻¹	4.15	4.24

实施例 222, 4 - 二甲基庚醇的偏苯三酸酯的生产

向一 2 升的烧瓶中加入 340 g 2, 4 - 二甲基庚醇、125.9 g 偏苯三酸酐、和 0.33 g 四异丙氧基钛。用氮气清扫排气和抽空后, 在减压 (32kPa) 下将烧瓶加热至 218 °C 3 小时。反应结束时, 99.92% 的偏苯三酸酐已转化。除去热源, 在保持真空的同进使反应混合物缓慢冷却。当反应混合物达到 90 °C 时, 解除真空, 在恒定搅拌下加入炭 (其量等于产物重量的 0.16%) 和碳酸钠 (其量等于化学计量的两倍) 与 2wt% 蒸馏水的混合物。再加真空, 经 20 分钟使压力缓慢降至 13kPa, 以除去反应混合物中的水。通过 dicalite 过滤试样, 然后通过蒸汽汽提除去未反应的醇。得到约 286 g 偏苯三甲酸三 (2, 4 - 二甲基庚基) 酯。

红外吸收峰出现在以下波数 (cm⁻¹):

752 981 1066 1114 1240 1282 1302 1379 1410 1465
1491 1730 2847 2928 2955

在 15.6 °C 的比重: 0.978。

实施例 23

试验实施例 22 的产物在聚氯乙烯中作增塑剂的质量。

组合物 C 含有 100 份 Geon 30, 52 份偏苯三酸酯, 10 份稳定剂 (二价邻苯二甲酸铅) 和 7 份粘土填料。通过 ASTM 2396 的方法 (推荐的用扭转流变仪进行的 PVC 的 Powder-Mix Test) 评价组合物的干混时间。实施例 22 的偏苯三酸酯的干混时间为 10 分钟, 为工业偏苯三酸酯的特征。

实施例 24

在此实施例中，制备组合物 D，其含有 100 份 Geon 30，40 份实施例 22 中的偏苯三酸酯，6 份稳定剂（涂布的二价邻苯二甲酸铅）和 0.5 份润滑剂（二价硫酸铅）。将物料手工混合，然后在 175 °C 研磨 5 分钟。从研磨机中取出增塑的 PVC，冷却至室温，用 ASTM D257（绝缘材料的 DC 耐性或导电性的标准试验方法）试验前老化 24 小时。体积电阻系数为 3.59×10^{-8} ohm. cm。

实施例 25

2, 4 - 二甲基庚醇的乙酸酯的生产

向一 100ml 的烧瓶中加入 20 g 2, 4 - 二甲基庚醇和 40g 乙酸酐。将混合物搅拌并在约 100 °C 加热 2 小时，然后使反应混合物缓慢冷却至室温。加入 50g 水以水解过量的乙酸酐。将混合物转移至一分液漏斗中，重复地用 5 % 的碳酸氢钠水溶液洗涤，再用水洗，并在无水硫酸钠上干燥。产物是 2, 4 - 二甲基庚醇的乙酸酯。离析出的产物产率高于 95 %。

红外吸收峰出现在以下波数 (cm^{-1})：

983 1035 1238 1365 1377 1465 1743 2847 2930 2959

在 15.6 °C 的比重：0.8718

沸点范围（由模拟 GC 蒸馏测定）：213 至 225 °C。

该酯的香味分布试验表现出很强的花香特性，有柑桔和萜烯味。

图 1. 具有两个醛醇缩合反应器的工艺流程

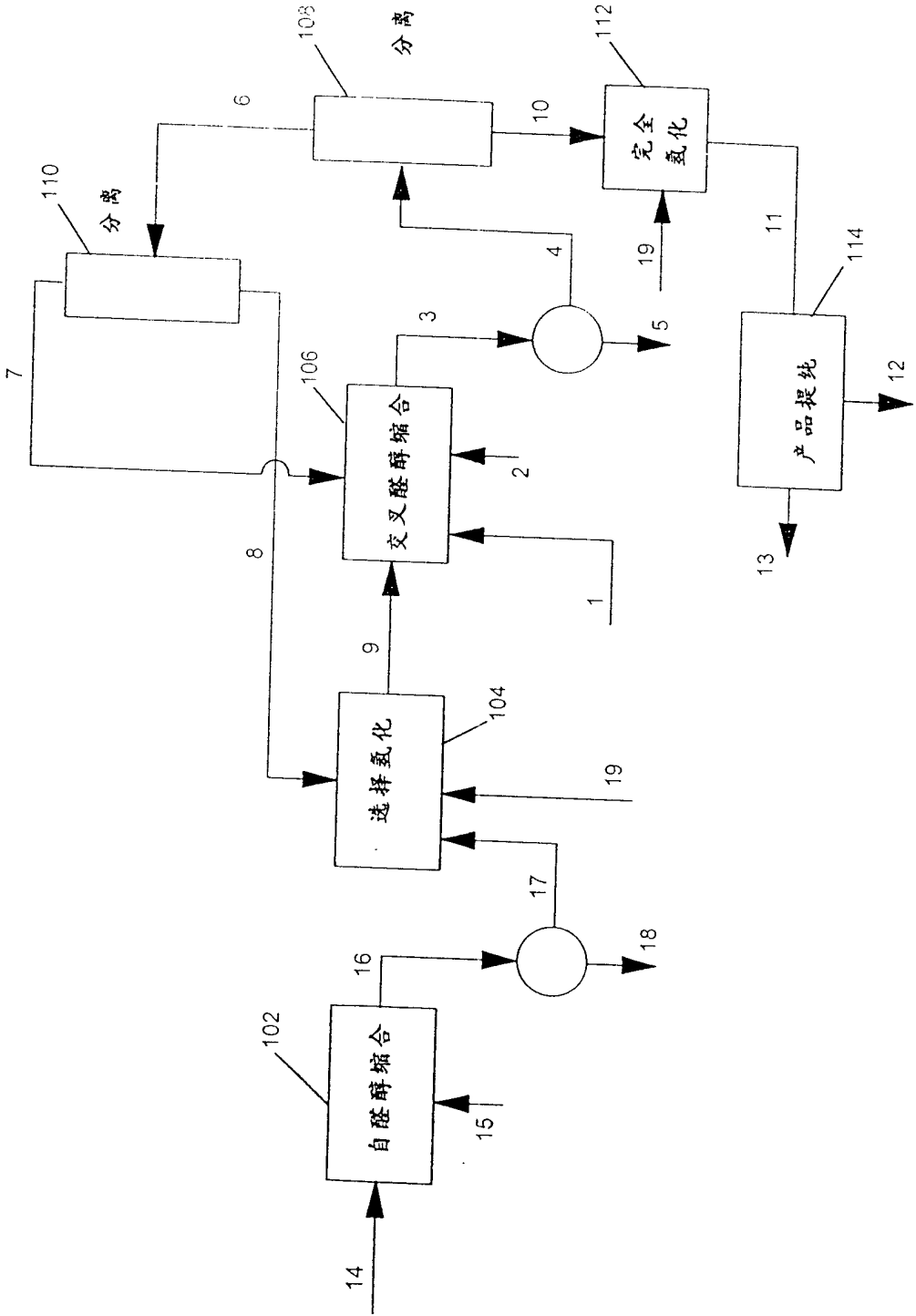


图 2. 具有两个醛醇缩合反应器的工艺流程

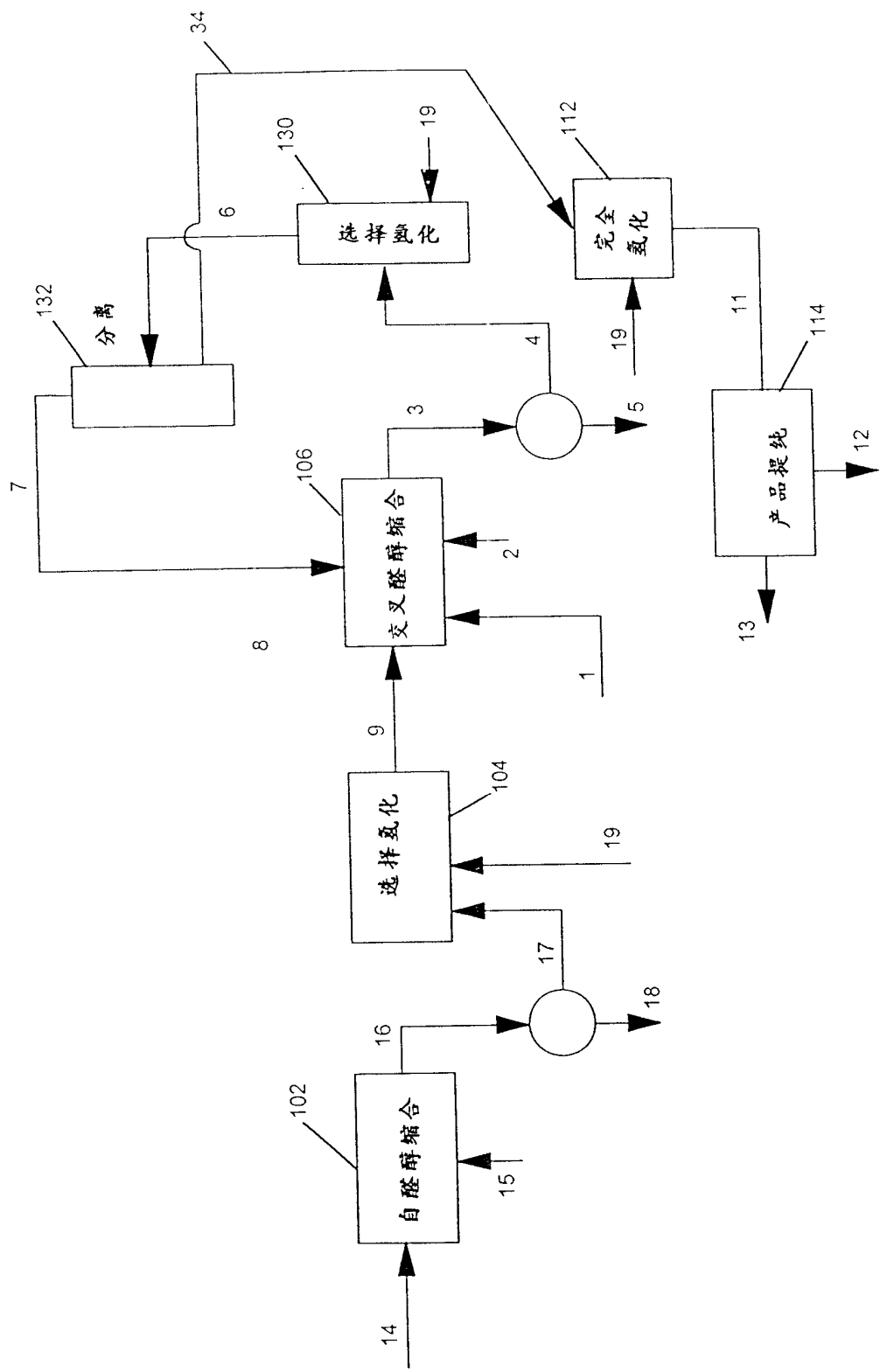


图 3 具有两个醛醇缩合反应器的工艺流程

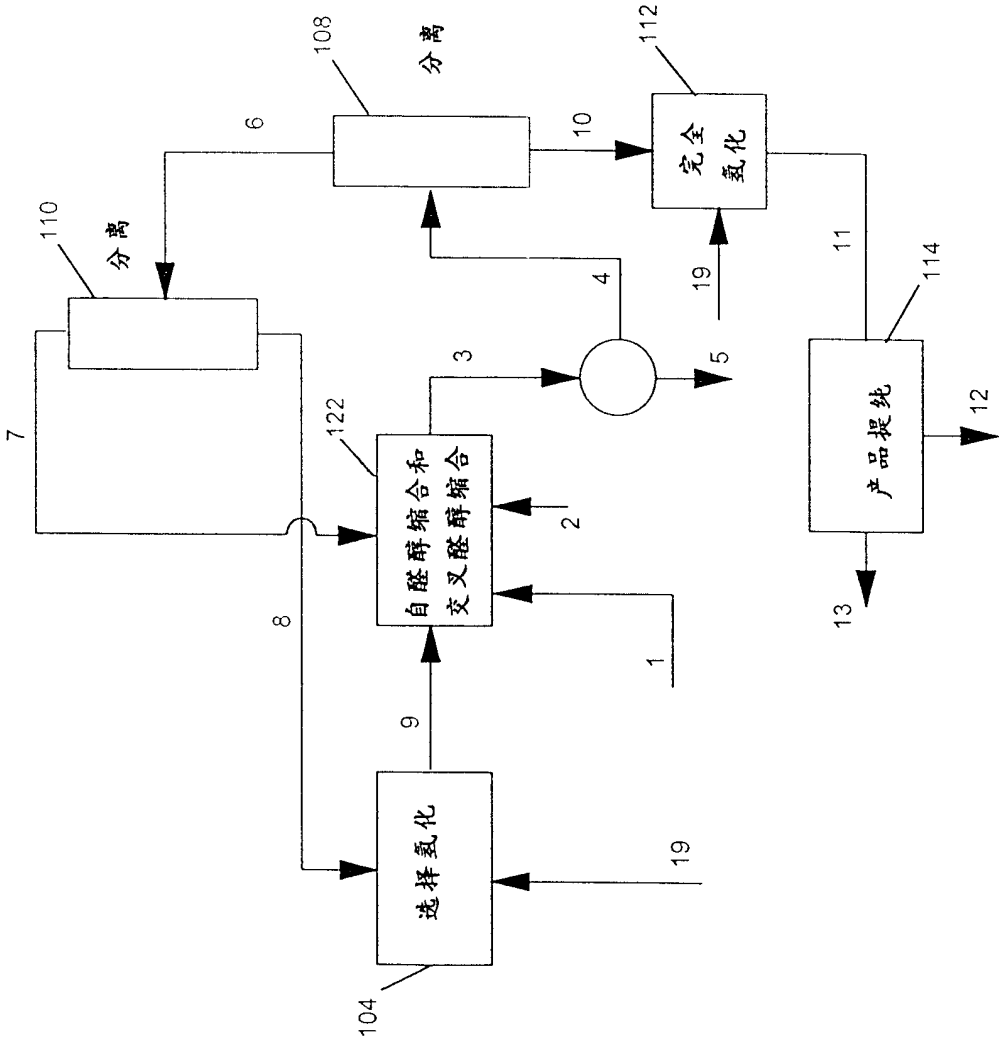


图 4. 具有两个醛醇缩合反应器的工艺流程

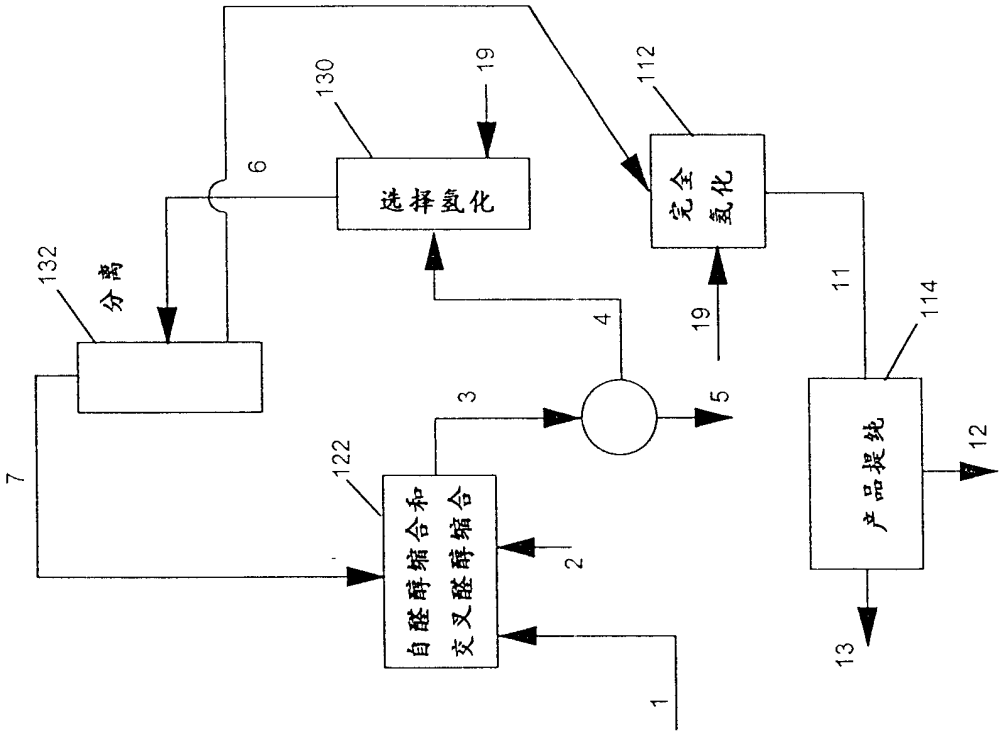


图 5. 具有联合醛醇缩合和选择氢化反应器的工艺流程

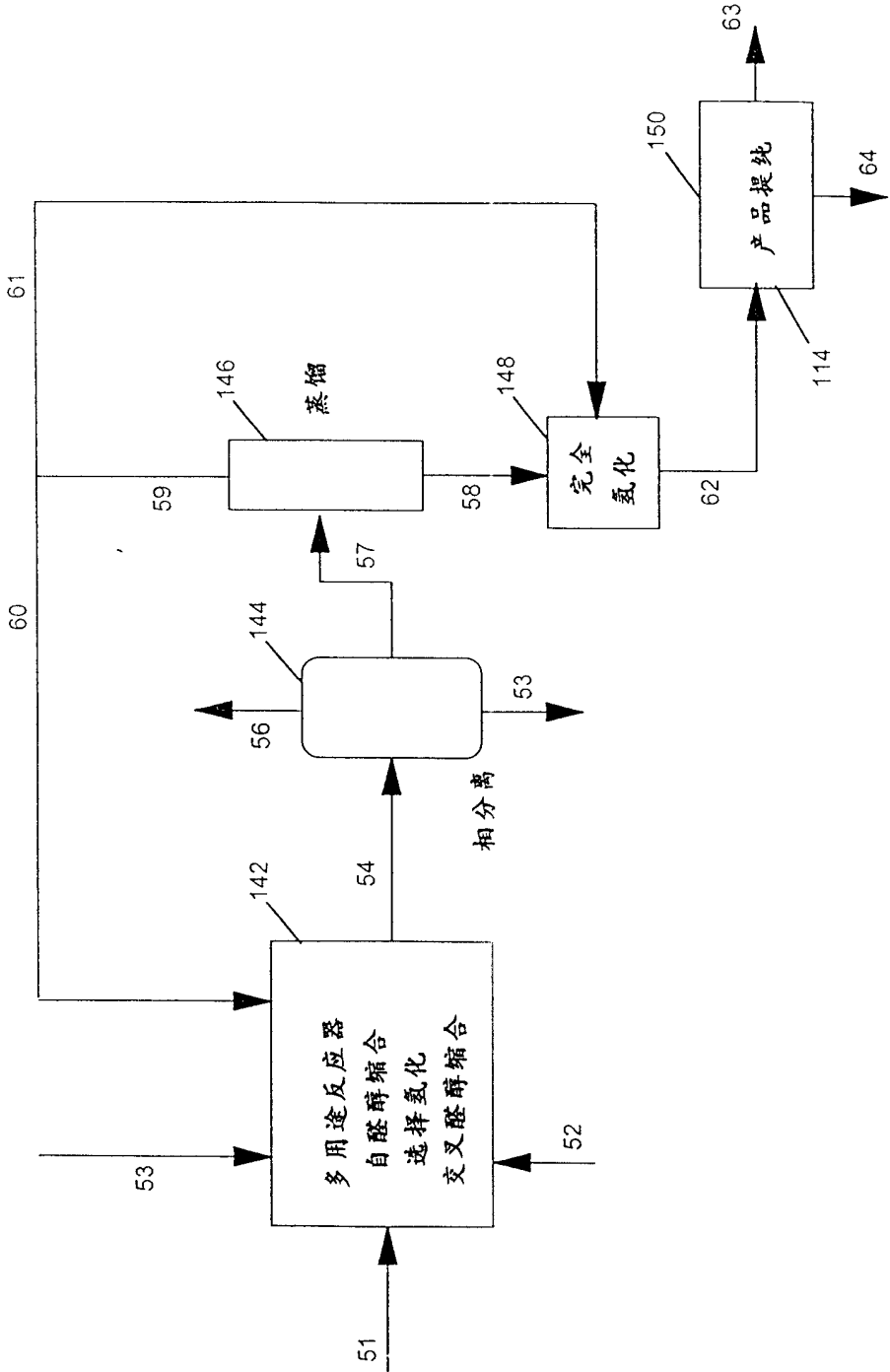


图 6. 具有醛醇缩合反应器和蒸馏器的工艺流程

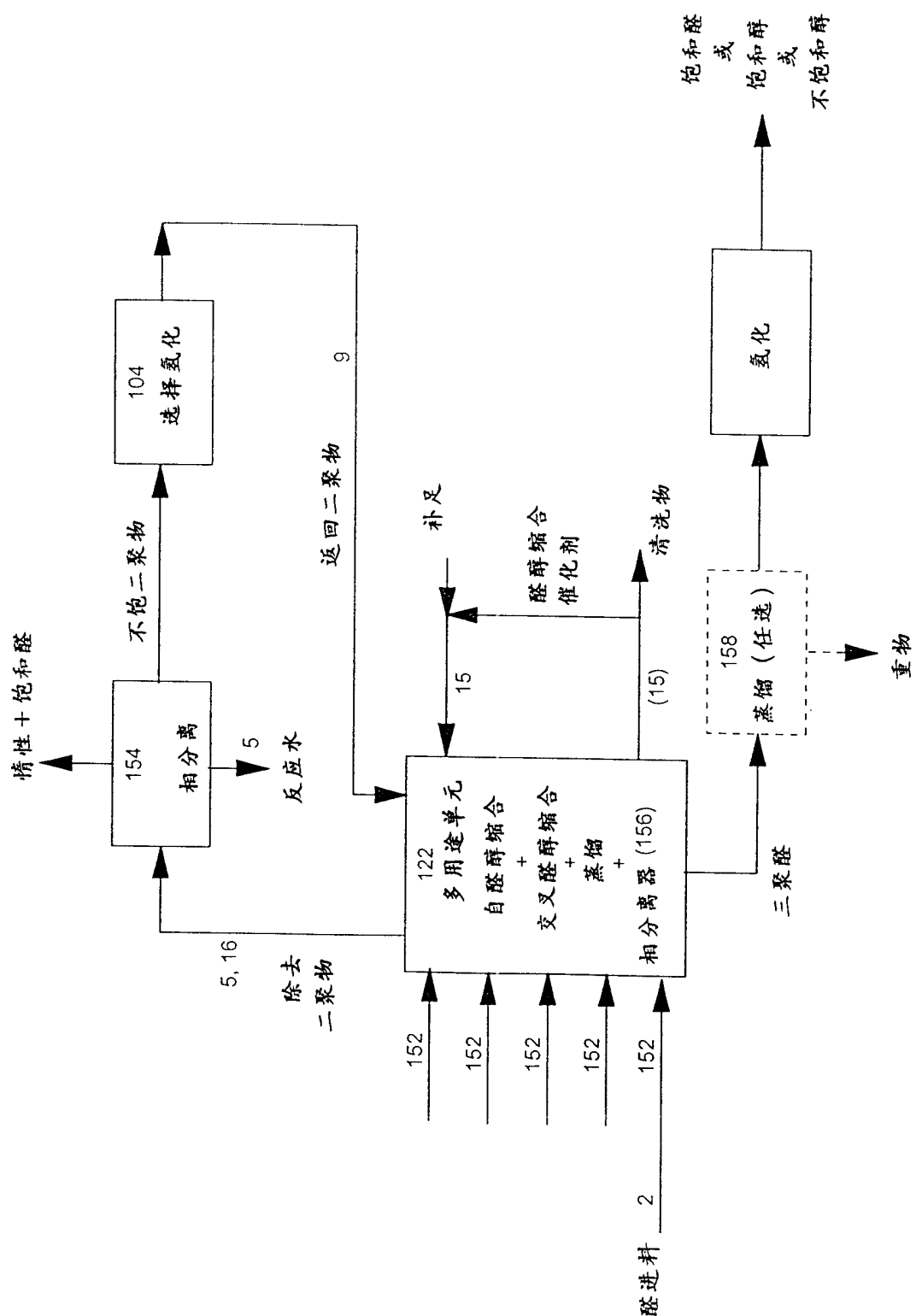


图 7

