[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C07C 9/16 (2006.01)
C07C 5/00 (2006.01)
C07C 5/03 (2006.01)
C07C 45/49 (2006.01)
C07C 47/02 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410009950.7

[45] 授权公告日 2006 年 6 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 1258503C

[22] 申请日 2004.12.3
[21] 申请号 200410009950.7
[71] 专利权人 清华大学
地址 100084 北京市 100084 - 82 信箱
[72] 发明人 贺德华 魏 岚 董国利
审查员 赵凤阁
权利要求书 1 页 说明书 4 页

[54] 发明名称

一种制备异辛烷的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种属于精细石油化工领域的制备异辛烷的方法。该方法是以混合辛烯(混合 C_8 烯)为原料，先使用钴催化剂或铑催化剂在温和的反应条件下进行氢甲酰化反应获得异壬醛，未反应的异辛烯(三甲基戊烯)进一步加氢得到异辛烷(三甲基戊烷)。所述反应温度为 100 ~ 160℃。所述反应压力为 7 ~ 8Mpa。所述的加氢催化剂为钯/活性炭催化剂。本发明将混合辛烯氢甲酰化工艺与未反应的异辛烯原料加氢工艺相结合，在制造异壬醛的同时制造异辛烷，能够最充分地利用原料并得到两种高附加值的产品，经济上有利，工艺上简单，并适宜于工业化生产。

1、一种制备异辛烷的方法，其特征在于：所述方法以混合辛烯为原料，使用钴催化剂或铑催化剂在温和的反应条件下进行氢甲酰化反应获得异壬醛，原料中未反应的异辛烯进一步加氢获得异辛烷，其工艺步骤如下：

（1）混合辛烯氢甲酰化反应过程：在高压反应釜中，加入 0.2345g 醋酸钴、1.3130g 三苯基氧化膦配体、10.50g 混合辛烯 15ml 和甲醇溶剂 5.0ml，反应釜密闭后置于加热炉中，用 $CO/H_2=1/1$ 合成气置换反应釜中的空气后，把反应釜加热至 160℃，向反应釜充入 $CO/H_2=1/1$ 合成气至 8MPa，在加热加压下，搅拌反应 2.5 小时，在反应过程中，连续供给合成气并维持反应压力稳定；

（2） 氢甲酰化产物的分离过程：氢甲酰化反应结束后，把反应釜从加热炉中取出、冷却至室温后，将反应釜内压力降至常压，打开釜盖，取出混合液，将混合液进行减压蒸馏，分离催化剂和产物异壬醛以及未反应的原料异辛烯；

（3）未反应的原料异辛烯的加氢及分离过程：将蒸馏分离得到的异辛烯加到反应釜中，加入钯/活性炭催化剂，反应釜密闭后置于加热炉中，用纯氢气置换反应釜中的空气后，把反应釜加热至 100~160℃，向反应釜充入纯氢气至 7.5MPa；在加热加压下搅拌反应 2.5 小时；在反应过程中，连续供给氢气并维持反应压力稳定；加氢反应结束后，把反应釜从加热炉中取出、冷却至室温后，将反应釜内压力降至常压，打开釜盖，取出催化剂与产物的混合液并进行分离，得到异辛烷。

2、按照权利要求 1 所述的制备异辛烷的方法，其特征在于：所述异辛烯为三甲基戊烯。

3、按照权利要求 1 所述的制备异辛烷的方法，其特征在于：所述异辛烷为三甲基戊烷。

4、按照权利要求 1 所述的制备异辛烷的方法，其特征在于：所述步骤（3）反应温度为 100~160℃。

5、按照权利要求 1 所述的制备异辛烷的方法，其特征在于：所述步骤（3）反应压力为 7.5Mpa。

一种制备异辛烷的方法

技术领域

本发明涉及一种属于精细石油化工领域的制备异辛烷的方法。该方法是以混合辛烯（混合 C_8 烯）为原料，先经氢甲酰化反应得到异壬醛（混合 C_9 醛）后，未反应的异辛烯（三甲基戊烯）进一步加氢得到异辛烷（三甲基戊烷）。

背景技术

异辛烷是重要的有机化学品，用作汽油添加剂，可以提高汽油辛烷值。在工业上，通过混合辛烯加氢可以得到富含异辛烷的 C_8 烷烃混合物（如中国专利公开号 1381549，美国专利 US 08-975867）。而混合辛烯可以通过丁烯齐聚得到。由于所使用的催化剂和工艺不同，丁烯齐聚后混合辛烯中所含的各种异构体的种类和数量量也不一样，主要含有三甲基戊烯、二甲基己烯、甲基庚烯等支链内烯。

在工业生产中，异壬醛可以通过混合辛烯和合成气经过氢甲酰化过程制得。异壬醛是重要的有机化学品，是性能优良的增塑剂（邻苯二甲酸二异壬酯）的原料。用于氢甲酰化过程的工业催化剂主要有钴系列催化剂和铑系列催化剂（如 US Pat. 3239566），US Pat. 3527809，US Pat. 4247486，US Pat. 5105018）。由于混合辛烯是高碳支链内烯，辛烯分子带有 1~3 个支链甲基，且双键不在端位，因此氢甲酰化的反应活泼性比较低。针对高碳支链内烯，美国专利 4528403 号发明了一种铑/三苯基氧化膦的催化剂体系应用于混合辛烯的氢甲酰化过程。而改性的钴催化剂也用于混合辛烯的氢甲酰化过程制备异壬醛，参见中国专利申请号：200410062259.5。

在混合辛烯的不同异构体中，氢甲酰化的反应活泼性依次是是三甲基戊烯 < 二甲基己烯 < 甲基庚烯，且内烯 < 端烯。混合辛烯可以在改性铑催化剂或改性钴催化剂的存在下进行氢甲酰化转化为异壬醛，但原料中含有的三甲基戊烯难以转化。如果采用苛刻的反应条件（如高的反应温度和提高合成气压力），虽然可以使三甲基戊烯转化，但反应的副产物增加了，且工艺条件苛刻、成本提高，经济上不利。如果把混合辛烯氢甲酰化后未反应的异辛烯（三甲基戊烯）加氢转化为异辛烷（三甲基戊烷），则大大提高了混合辛烯原料的利用价值，经济上很有利。另一方面，虽然丁烯齐聚得到的混合辛烯直接加氢也可以获得各种异构辛烷的混合物，但其中只有三甲基戊烷是提高汽油辛烷值的最佳添加剂，而混合辛烯中所含的二甲基己烯、甲基庚烯被加氢转化为相应的烷烃，其利用价值远不如三甲基戊烷的高，而且进一步分离各种辛烷异构体在经济上也不利。因此，把混合辛烯氢甲酰化工艺与未反应的异辛烯原料加氢工艺相结合，在制造异壬醛的同时制造异辛烷，能够最充分地利用原料并得到两种高附

加值的产品，经济上有利，工艺上简单。

发明内容

本发明的目的是提供一种具有工业应用价值的、从混合辛烯制造异壬醛和异辛烷的方法。

本发明以混合辛烯为原料，使用钴催化剂或铑催化剂在温和的反应条件下进行氢甲酰化反应获得异壬醛，未反应的混合辛烯中的异辛烯（三甲基戊烯）进一步加氢获得异辛烷（三甲基戊烷）。

本发明提出的一种制备异辛烷的方法，其特征在于：所述方法以混合辛烯为原料，使用钴催化剂或铑催化剂在温和的反应条件下进行氢甲酰化反应获得异壬醛，未反应的混合辛烯中的异辛烯进一步加氢（钯/活性炭催化剂）获得异辛烷，其工艺步骤如下：

（1）混合辛烯氢甲酰化反应过程：在高压反应釜中，加入一定量的醋酸钴或二聚醋酸铑、氧化膦配体、混合辛烯和溶剂，反应釜密闭后置于加热炉中，用合成气（$CO/H_2=1/1$）置换反应釜中的空气后，把反应釜加热至反应温度，在给定的反应温度下，向反应釜充入合成气（$CO/H_2=1/1$）至反应压力，在反应温度和反应压力下，搅拌反应，在反应过程中，连续供给合成气并维持反应压力稳定；

（2） 氢甲酰化产物的分离过程：氢甲酰化反应结束后，把反应釜从加热炉中取出、冷却至室温后，将反应釜内压力降至常压，打开釜盖，取出混合液，将混合液进行减压蒸馏，分离催化剂和产物异壬醛以及未反应的原料异辛烯（三甲基戊烯）；

（3）未反应的原料异辛烯（三甲基戊烯）的加氢及分离过程：将蒸馏分离得到的异辛烯加到反应釜中，加入钯/活性炭催化剂，反应釜密闭后置于加热炉中，用氢气（H_2）置换反应釜中的空气后，把反应釜加热至反应温度，在给定的反应温度下，向反应釜充入氢气至反应压力；在反应温度和反应压力下、在搅拌下反应 2.5 小时；在反应过程中，连续供给氢气并维持反应压力稳定；加氢反应结束后，把反应釜从加热炉中取出、冷却至室温后，将反应釜内压力降至常压，打开釜盖，取出催化剂与产物的混合液并进行分离，得到异辛烷。

在上述的制备异辛烷的方法中，所述步骤（3）反应温度为 100~160℃。

在上述的制备异辛烷的方法中，所述步骤（3）反应压力为 7~8Mpa。

本发明将混合辛烯氢甲酰化工艺与未反应的异辛烯原料加氢工艺相结合，在制造异壬醛的同时制造异辛烷，能够最充分地利用原料并得到两种高附加值的产品，经济上有利，工艺上简单，并适宜于工业化生产。

具体实施方式

以下结合实施例对本发明作进一步的说明。

在本发明中，氢甲酰化过程使用钴/氧化膦催化剂（或铑/氧化膦催化剂）。通过向反应器中加入钴化合物（或铑化合物）、氧化膦配体和混合辛烯及溶剂并通入合成气，氢甲酰化催化

剂可以在反应过程中“原位”地生成并催化混合辛烯与合成气反应生成异壬醛。

在本发明中，加氢过程使用钯/活性炭（Pd/C）催化剂。

钴的化合物可以是钴的无机盐或钴的有机化合物，如醋酸钴、氯化钴、硝酸钴、八羰基二钴、四羰基氢钴等。铑的化合物可以是铑的无机盐或铑的有机化合物，如氯化铑、硝酸铑、二聚醋酸铑、十六羰基六铑、十二羰基四铑等。氧化膦配体可以是三苯基氧化膦、三丁基氧化膦、三辛基氧化膦等。

本发明使用的混合辛烯是由正丁烯齐聚得到，主要含有三甲基戊烯、二甲基己烯、甲基庚烯等支链内烯。

本发明在氢甲酰化过程使用的溶剂可以是甲醇、乙醇等醇类溶剂，乙酸乙酯等酯类溶剂，丙酮等酮类溶剂，乙醚、乙二醇二甲醚等醚类溶剂，甲苯、二甲苯等芳烃类溶剂，环己烷等烷烃类溶剂。

本发明在氢甲酰化过程使用的合成气为一氧化碳（CO）和氢气（H_2）的混合气、CO/H_2的比例为 CO / H_2 = 1 / 1。按本发明的方法进行氢甲酰化反应，在 160℃、8MPa 下进行，在反应过程中，连续供给合成气并维持合成气压力稳定。

本发明在加氢过程使用氢气是纯氢气。按本发明方法进行加氢反应，在 100~160℃、7~8MPa 下进行，在反应过程中，连续供给氢气并维持合成气压力稳定。

下面为本发明的实施例：

实施例 1

在内容积为 70ml 的不锈钢高压反应釜中，加入 0.2345g 醋酸钴（$Co(CH_3COO)_2 4H_2O$，北京益利精细化学品公司产品）、1.3130g 三苯基氧化膦（Ph_3PO，北京宏宇化工公司产品）、15ml（10.5g）混合辛烯和 5ml 甲醇（溶剂）。密闭反应釜后，向反应釜充入合成气（CO / H_2 = 1 / 1）至 3MPa，再泄压至常压，如此反复三次以置换反应釜中的空气。在常压下加热反应釜至 160℃，再向反应釜中充合成气（CO / H_2 = 1 / 1）至 8MPa，在 160℃、搅拌下反应 2.5 小时，反应过程中连续供给合成气并维持压力稳定于 8MPa。氢甲酰化反应结束后，停止压力供给，将反应釜冷却至室温并将釜内压力降至常压，再将釜内混合液取出进行减压蒸馏，从蒸馏塔顶分别得到未反应的原料异辛烯（三甲基戊烯）和产物异壬醛。产物异壬醛收率为 51%。

将异辛烯（三甲基戊烯）10ml 加到 50ml 的不锈钢高压反应釜中，加入 0.1023g 钯/活性炭催化剂（5wt%Pd/C，美国 Strem 公司产品）催化剂。反应釜密闭后，向反应釜充入纯氢气至 2MPa，再泄压至常压，如此反复三次以置换反应釜中的空气。在常压下加热反应釜至 160℃，再向反应釜中充氢气至 7.5MPa，在 160℃、搅拌下反应 2.5 小时，反应过程中连续供给氢气并维持压力稳定于 7.5MPa。加氢反应结束后，将反应釜冷却至室温并将釜内压力降至常压，再将釜内混合液取出进行过滤分离，得到异辛烷（三甲基戊烷）。异辛烯（三甲基戊烯）的转化率为 100%。反应结果列于表 1。

实施例 2

除反应温度为 140℃外，其它操作同实施例 1。反应结果列于表 1。

实施例 3

除反应温度为 120℃外，其它操作同实施例 1。反应结果列于表 1。

实施例 4

除反应温度为 100℃外，其它操作同实施例 1。反应结果列于表 1。

比较例 1

直接使用混合辛烯原料进行加氢。将混合辛烯 10ml 加到 50ml 的不锈钢高压反应釜中，加入 0.1023g 钯/活性炭催化剂（5wt%Pd/C，美国 Strem 公司产品）催化剂。反应釜密闭后，向反应釜充入纯氢气至 2MPa，再泄压至常压，如此反复三次以置换反应釜中的空气。在常压下加热反应釜至 160℃，再向反应釜中充氢气至 7.5MPa，在 160℃、搅拌下反应 2.5 小时，反应过程中连续供给氢气并维持压力稳定于 7.5MPa。加氢反应结束后，将反应釜冷却至室温并将釜内压力降至常压，再将釜内混合液取出进行过滤分离，得到异辛烷（三甲基戊烷）。异辛烯（三甲基戊烯）的转化率为 100%。反应结果列于表 1。

表 1

反应例	异辛烯（三甲基戊烯）用量	5wt% Pd/C 用量	温度 (℃)	氢气压力 (MPa)	时间 (h)	异辛烯转化率 (%)
实施例 1	10ml	0.1023g	160	7.5	2.5	100
实施例 2	10ml	0.1023g	140	7.5	2.5	100
实施例 3	10ml	0.1023g	120	7.5	2.5	100
实施例 4	10ml	0.1023g	100	7.5	2.5	97
比较例 1	混合辛烯 10ml	0.1023g	160	7.5	2.5	100