



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102471204 A

(43) 申请公布日 2012.05.23

(21) 申请号 201080032815.8

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010.07.21

*C07C 47/06* (2006.01)

*C07C 45/67* (2006.01)

(30) 优先权数据

09009822.9 2009.07.29 EP

61/229.599 2009.07.29 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012.01.19

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2010/004463 2010.07.21

(87) PCT申请的公布数据

W02011/012253 EN 2011.02.03

(71) 申请人 隆萨有限公司

地址 瑞士菲斯普

(72) 发明人 科汉·阿斯 保罗·汉塞尔曼

安德烈·海尔 洛塔尔·奥特

赫伯特·沃格尔 沃尔夫冈·温格

(74) 专利代理机构 上海胜康律师事务所 31263

代理人 李献忠

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

(54) 发明名称

由丙烯醛和溶于水的一种或多种铵盐选择性制备乙醛的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种选择性制备乙醛的方法,其特征在于,丙烯醛和一种或多种溶于水的铵盐在高压、300-400°C的温度条件下连续反应。

1. 一种选择性制备乙醛的方法,其特征在于,丙烯醛和一种或多种溶于水的铵盐在高压、300-400℃的温度条件下,连续反应。
2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,采用硫酸铵、硫酸氢铵、醋酸铵和/或磷酸二氢铵。
3. 根据权利要求1-2的至少一项所述的方法,其特征在于,使用的丙烯醛和铵盐的摩尔比为1 : 0.125 到 1 : 2。
4. 根据权利要求1-3的至少一项所述的方法,其特征在于,所述反应在20-40MPa的压力条件下进行。
5. 根据权利要求1-4的至少一项所述的方法,其特征在于,所述接触或停留时间为5-240秒,优选为30-160秒。
6. 根据权利要求1-5的至少一项所述的方法,所述水溶液的pH值范围为4-8。
7. 根据权利要求1-6的至少一项所述的方法,基于所采用的起始化合物,乙醛的产率为40-62%。
8. 根据权利要求1-7的至少一项所述的方法,甲醛以共产物的形式形成。
9. 根据权利要求1-8的至少一项所述的方法,丙烯醛是由甘油制备而成。

## 由丙烯醛和溶于水的一种或多种铵盐选择性制备乙醛的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及由丙烯醛有选择的并连续的制备乙醛的方法。

### 背景技术

[0002] 乙醛主要用于制备乙酸酯。例如醇铝作为催化剂,通过重排反应制备乙酸乙酯(克莱森-季先科反应(Claisen-Tiscenko reaction))。乙醛还常与甲醛制备季戊四醇,季戊四醇是一种制备烷基树脂、增塑剂和乳化剂的中间体。此外,乙醛还是制备丁二烯的中间体,该反应由乙炔为起始原料,经由3-羟基丁醛及其水化产物1,3-丁二醇制备而成。通过乙醛的羟醛缩合生成3-羟基丁醛,3-羟基丁醛经脱水生成巴豆醛。乙醛与含氮化合物反应生成吡啶及其衍生物,该反应越来越被引起重视。此外,可以由乙醛和氨在液相反应条件下制备5-乙基-2-甲基吡啶。添加甲醛或丙烯醛可以生成吡啶和烷基吡啶。乙醛被进一步用于制备过氧乙酸,用于通过硝酸氧化反应生成乙二醛或乙醛酸,用于通过与氢氰酸加成反应生成丙烯腈的前体丙醇腈,与醋酸酐反应生成醋酸乙烯酯工艺的中间体乙叉二醋酸酯[Eck2007]。

[0003] 现有技术中,丙烯醛,除其他因素外,可以通过在添加酸[Wat2007]或盐[Ott2006]在近临界和超临界水中对甘油进行脱水制备而成,所述甘油是在制备生物柴油的过程中产生的相对大量的“废产品”。在所得到的丙烯醛与铵盐的反应中,获得高产率的乙醛。

[0004] 众所周知,将甘油在超临界水中、在500°C温度、34.5MPa、在停留时间为90秒的条件下进行脱水,可以获得产率为26%的乙醛[Ant1985]。甘油脱水是通过自由基机理生成中间体3-羟基丙醛,所述中间体通过均裂裂解生成乙醛,假设甲醛处于规定条件。其通过乙酰甲醇均裂裂解的替代机理被排除了。在360°C温度、近临界水条件下以及所述相同的条件下,乙醛的选择性较低。添加硫酸氢钠作为酸性催化剂,仅会增加丙烯醛的产率,假设丙烯醛是由3-羟基丙醛通过酸性催化脱水生成的。

[0005] 此外,已知在300°C和350°C温度之间、34.5MPa条件下,通过添加0.005M硫酸,在近临界水中甘油的脱水生成的副产物是乙醛[Ant1987]。0.5M甘油溶液在325°C温度下、停留时间39秒条件下的反应仅生成5%摩尔产率的乙醛。假设反应机理为,由丙烯醛起始经过3-羟基丙醛进行逆羟醇缩合反应,额外生成甲醛,并在规定条件下分解为氢气、一氧化碳和二氧化碳。所述假设通过使用等摩尔量的乙醛和甲醛并通过交叉羟醛缩合反应生成丙烯醛来确认。稀释的乙醛溶液在非催化或碱性条件下反应,主要生成巴豆醛。此外,可以通过乙二醇的酸催化脱水可获得主产物乙醛。0.5M乙二醇溶液在385°C温度、34.5MPa、停留时间为29秒的条件下脱水,生成摩尔收率为40%的乙醛。其不足之处在于硫酸的腐蚀性,特别是在近临界水中。

[0006] 在超临界水条件下(385°C,34MPa,停留时间为20-45秒),对多元醇的脱水的进一步研究已有报道[Ram1987]。0.5M乙二醇溶液的酸催化反应,停留时间为45秒,可以生成

的乙醛的最大产率为 41%。产生的副产物是少量的氢、一氧化碳、二氧化碳和乙烯。甘油在近临界范围内的脱水反应中,在 350°C 温度下,停留时间为 25 秒,添加催化量的硫酸,得到的乙醛的最大产率为 12%。乙醛与甲醛的逆反应 (back-reaction) 或交叉羟醛缩合反应可以生成丙烯醛,其基于甲醛的产率为 22%。通过乙醛的羟醛缩合反应生成的巴豆醛被检测为进一步的液相产物。通过添加酸可以使羟醛缩合反应的发生减慢。

[0007] 在近临界和超临界水中,250°C -475°C 温度范围内,25、35 或 45MPa 压力下,停留时间为 32-165 秒,不同起始浓度的甘油的条件下,没有加成的甘油的反应结果同样已有报道 [Buh2002]。较低温度、较高压力和较长的停留时间会产生较高的相对选择性,基于乙醛,甘油的最大转化率相对低,为 31%。甘油反应具有两种竞争反应路线。离子反应步骤优选在较高压力和 / 或较低温度条件下进行,而自由基反应在较低压力和 / 或较高温度条件下进行。通过两种路线都可以生成乙醛,并在各种条件下都作为主产物生成。本文所描述的乙醛生成的反应机理与到目前为止假定的反应路线不同。甘油反应的完全反应模式和动力学参数经优化后,可以与获得的测量数据相对应。

[0008] 在近临界和超临界水中,通过乙二醇的均质催化脱水生成乙醛的研究已有报道 [Ott2005]。这样,通过在稀释的乙二醇溶液中添加催化量的硫酸锌可以获得产率为 10% 的乙醛。采用 20mM 硫酸作为催化剂,在 400°C 温度、34MPa 条件下,停留时间为 15 秒,其产率可以增加至约 80%。此外,硫酸锌还催化随后发生的由甘油脱水生成丙烯醛的反应。对于 1% ( $\text{g g}^{-1}$ ) 丙烯醛水溶液,在 360°C 温度、34MPa 条件下,停留时间为 120 秒,转化率为 62%。没有发现液相反应产物。同样地,在此条件下,硫酸的腐蚀性是其不足之处。

[0009] 此外,在近临界和超临界条件下,在批量反应器或流管式反应器中,不添加或添加硫酸的条件下,乙醛还可以通过完全稀释的甘油水溶液的脱水制备而成 [Wat2007]。在 400°C 温度、34.5MPa,停留时间为 20 秒的条件下,添加 5mM 硫酸,对 0.05M 甘油溶液连续脱水,获得的乙醛的最大产率约为 23%。如果不添加催化剂,产率会大大降低。甘油的起始浓度低和使用硫酸作为催化剂是其不足之处。

## 发明内容

[0010] 所要解决的技术问题在于,使在第二阶段获得的丙烯醛,在不使用硫酸、较短停留时间条件下连续、高产率生成乙醛,以增加由甘油生成乙醛的总产率。该技术问题可以根据本发明所述的工艺得以解决,其特征在于,丙烯醛和一种或多种溶于水的铵盐在高压、300°C -400°C 温度下连续反应。

[0011] 本发明所述的方法优选在 pH 范围为 4-8 条件下发生,特别优选 pH 范围为 4-6。

[0012] 根据本发明特别优选的方法,在酸性反应介质中进行反应,可以抑制金属氢氧化物的形成和 / 或丙烯醛的聚合反应。

[0013] 特别优选无机铵盐,特别优选为硫酸铵、硫酸氢铵、醋酸铵和磷酸氢二铵。

[0014] 通过使用铵盐可以获得由丙烯醛生成乙醛的逆-羟醛缩合反应的合适的 pH 范围。除了乙醛,还生成 3-甲基吡啶和气体产物。还可以定性检测到作为共产物的甲醛。将乙醛从 3-甲基吡啶中分离是非常容易的。

[0015] 根据本发明所述的方法,基于所采用的起始化合物,获得的乙醛的最大产率为 40-62%。

[0016] 可以直接用丙烯醛合成步骤中的含有丙烯醛的反应混合物,也可以用预先纯化的丙烯醛,来实施根据本发明所述的方法。

[0017] 视介质密度的不同,根据本发明,停留时间优选为 5-240 秒。

[0018] 根据本发明,反应优选在不高于 400°C 和 40MPa 条件下进行。

[0019] 本发明所述的方法可以在两个以上的标准高压单元(units)内进行。此处,优选采用具有由镍铬钼合金 625(Inconel625)制成的流管式反应器并且所述反应器容积为 4-50ml 的单元。这些起始混合物以不高于 35ml/min 的速度通过两个预热的、分开的容器(two preheated separate trains),被运送至反应器。

[0020] 通过以下非限制性的实施例更为详细地说明本发明。

## 具体实施方式

### [0021] 实施例 1

[0022] 包含 0.75% (g g<sup>-1</sup>) 的丙烯醛和 1.77% (g g<sup>-1</sup>) 的硫酸铵或 3.15% (g g<sup>-1</sup>) 的硫酸氢铵或 3.07% (g g<sup>-1</sup>) 的磷酸二氢铵的水性溶液,相当于丙烯醛和铵离子的摩尔比为 1 : 2,在具有两个容器的高压单元(two-train high-pressure unit)中,30MPa 压力下反应。首先将液体混合物在预热阶段加热至 170°C,然后混入两倍量的热水,这样,在由镍铬钼合金 625 制成的、容积为 49.5ml 的管式反应器的反应器入口,其反应温度被调整至 360°C,达到了近临界水条件。根据反应介质的体积流率和密度的不同,停留时间为 60-240 秒。然后将反应溶液在热交换器内冷却至室温,并降压至大气压强。在相分离器内,2°C 条件下,将液体组分与气相组分分离。收集液相组分,采用气相色谱测定可检测的组分的馏分。为了定量测定乙醛和丙烯醛,在样品中加入 1-丁醇作为内标。乙醛的产率在如图 1 描述的条件下测定。对于采用硫酸氢铵时,在所有检测的停留时间条件下,乙醛的最大产率为 62%。

### [0023] 实施例 2

[0024] 反应是在丙烯醛和硫酸铵以摩尔比 1 : 1 条件下进行。首先将 0.75% (g g<sup>-1</sup>) 丙烯醛的水溶液在预热阶段加热至 50°C,然后与两倍量的包括 0.89% (g g<sup>-1</sup>) 硫酸铵的预热水溶液混合,这样,在流管式反应器(镍铬钼合金 625;反应器容积为 4.4ml)的反应器入口形成了其反应温度。根据反应介质的体积流率和密度的不同,停留时间为 5-35 秒。结果如图 2 所示。在 350°C 温度、停留时间为 30 秒条件下,乙醛的最大产率为 52%。

### [0025] 参考文献

[0026] [Ant1985]M. J. Antal Jr., W. S. L. Mok, J. C. Roy, A. C. Raissi, D. G. M. Anderson : Pyrolytic sources of hydrocarbons from Biomass, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1985, 8, 291-303.

[0027] [Ant1987]M. J. Antal Jr., A. Britain, C. DeAlmeida, W. S. L. Mok, S. Ramayya : Catalyzed and uncatalyzed conversion of cellulose biopolymer model compounds to chemical feedstocks in supercritical solvents, Energy from Biomass and Wastes, 1987, 10, 865-877.

[0028] [Buh2002]W. Buhler, E. Dinjus, H. J. Ederer, A. Kruse, C. Mas : Ionic reactions and pyrolysis of glycerol as competing reaction pathways in near-and supercritical water, Journal of Supercritical Fluids, 2002, 22, 37-53.

- [0029] [Eck2007]M. Eckert, G. Fleischmann, R. Jira, H. M. Bolt, K. Golka :Acetaldehyde, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7. Aufl., Wiley Interscience, Online Release, 2009.
- [0030] [Ott2005]L. Ott :Stoffliche Nutzung von Biomass emit Hilfe Von nah-und Uberkritischem Wasser-homogenkatalysierte Dehydratisierung von Polyolen zu Aldehyden-[Material use of biomass with the aid of near-critical and supercritical water-homogeneously catalysed dehydration of polyols to give aldehydes], Thesis, TU Darmstadt, 2005.
- [0031] [Ott2006]L. Ott, M. Bicker, H. Vogel :Catalytic dehydration of glycerol in sub-and supercritical water :a new chemical process for acrolein production, Green Chemistry, 2006, 8, 214-220.
- [0032] [Ram1987]S. Ramayya, A. Brittain, C. DeAlmeida, W. S. L. Mok, M. J. Antal Jr. : Acid-catalyzed dehydration of alcohols in supercritical water, Fuel, 1987, 66(10), 1364-71.
- [0033] [Wat2007]M. Watanabe, T. Iida, Y. Aizawa, T. M. Aida, H. Inomata :Acrolein synthesis from glycerol in hot-compressed water, Bioresource Technology, 2007, 98, 1285-1290.

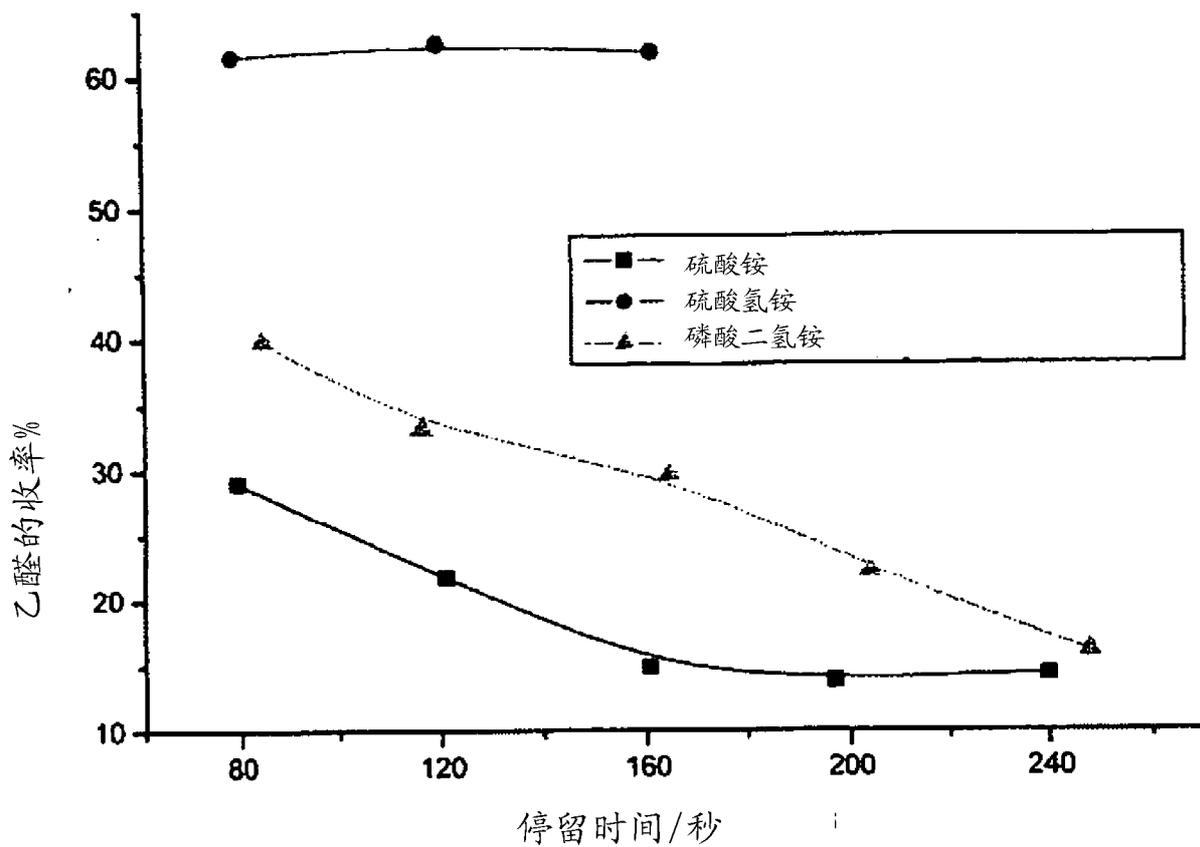


图 1

图 1 :在近临界水中,360℃温度,30MPa,不同停留时间条件下,丙烯醛与铵盐连续反应,制得的乙醛的产率。

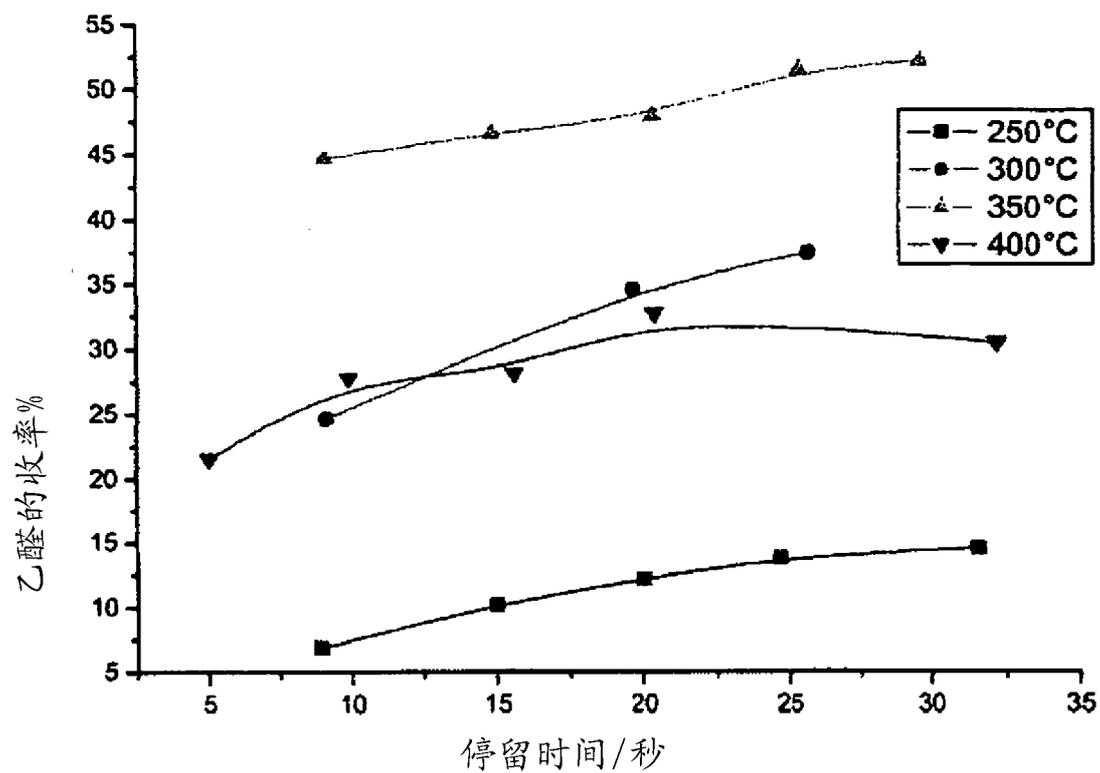


图 2

图 2:在近临界水中,30MPa,不同温度和停留时间条件下,0.25%丙烯醛(g g<sup>-1</sup>)与0.59%硫酸铵(g g<sup>-1</sup>)连续反应,制得的乙醛的产率。